



# Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures

Virginie Moizan

## ► To cite this version:

Virginie Moizan. Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures. Matériaux. Université Rennes 1, 2008. Français. NNT: . tel-00341553

**HAL Id: tel-00341553**

**<https://theses.hal.science/tel-00341553>**

Submitted on 25 Nov 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 3747

THÈSE

Présentée

**Devant l'Université de Rennes I**

Pour obtenir  
le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES I**

Mention : CHIMIE

Par

**Virginie MOIZAN**

*Équipe Verres & Céramiques – UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes  
École doctorale Sciences de la Matière  
UFR Structure et Propriétés de la Matière*

---

# **Étude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures**

---

Soutenue le 29 Septembre 2008 devant la commission d'examen :

J.L. ADAM	Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes I
G. CALAS	Professeur, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI
G. CANAT	Ingénieur de recherche, ONERA
J.L. DOUALAN	Chargé de Recherche CNRS, ENSI Caen
A.M. JURDYC	Chargée de Recherche CNRS, Université Claude Bernard-Lyon I
V. NAZABAL	Chargée de Recherche CNRS, Université de Rennes I
F. SMEKTALA	Professeur, Université de Bourgogne



*A ma famille,*

*A mes amis...*



## **Remerciements**

*Ce travail de thèse a été effectué dans l'équipe Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1, en étroite collaboration avec le Département d'Optique Théorique et Appliquée (DOTA) à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA). Pour le financement de cette thèse, je remercie la Délégation Générale pour l'Armement (DGA).*

*J'adresse mes remerciements à Messieurs Jean-Luc Adam, directeur de recherche CNRS à l'Université de Rennes 1, et Frédéric Smehtala, professeur à l'Université de Bourgogne, pour avoir dirigé et suivi avec attention mes travaux durant ces trois années.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à Georges Calas, Professeur à l'Université de Paris VI, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur et de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Anne-Marie Jurdyc, chargée de recherche CNRS à l'Université de Lyon 1, pour tout l'intérêt qu'elle a montré à mes travaux en acceptant d'être rapporteur.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Jean-Louis Doualan, chargé de recherche CNRS à l'ENSI de Caen, et Guillaume Canat, ingénieur de recherche à l'ONERA, pour le temps qu'ils ont consacré à la recherche du photon perdu dans les fibres de chalcogénures. Merci pour votre disponibilité, votre gentillesse et vos précieux conseils.*

*Je remercie chaleureusement Virginie Nazabal, chargée de recherche CNRS à l'Université de Rennes 1, pour avoir grandement contribué à l'avancée de ce travail de thèse et à la qualité de ce manuscrit. Merci Virginie pour tes conseils avisés, ta disponibilité, et tes encouragements répétés. J'ai vraiment apprécié de partager le bureau des « Virginies » avec toi tout au long de ces trois années.*

*Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce travail : Jean-Pierre Cariou, Claudine Besson, Antoine Godard, Stanislav Pechev, Olivier Cador et Franck Tessier. J'adresse un merci particulier à Alain Moréac pour sa bonne humeur communicative. Un grand merci à Johann Troles et Thierry Jouan pour leurs nombreux conseils scientifiques et techniques, leur grande disponibilité et bien sûr leur sens de la répartie. Je ne remercierai jamais assez Thierry Pain, le meilleur des souffleurs de verre, pour sa gentillesse et son efficacité.*

*Merci à tous les membres permanents et non permanents des équipes « Verres et Céramiques » et « Sources Laser et Systèmes Lidars cohérents » sans qui l'ambiance de travail n'aurait pas été aussi agréable. Plus particulièrement, merci à mes collègues d'enseignement (Jean, Ronan, Lydie, Seb C. et Jacques), aux copains du RU (Catherine, Corinne, Didier, Patrick et Thierry J.) et à l'équipe des « niaisoux » (P'tit Fred, Yannick, Xav, Grand Fred, Mathieu, Seb M., Quentin, Eric, J.C et Patrick). Je ne peux pas oublier de remercier mes anciennes collègues doctorantes Marie-Laure et Gaëlle : ça y'est les filles, on les laisse entre hommes !*

*Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué à distance au bon déroulement de ce travail. Merci à Jérôme, Steph, Mel et Sev pour leur présence, leur soutien et surtout pour tous les bons moments passés ensemble. Un grand MERCI à ma famille et en particulier à ma maman qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin. Enfin et surtout, je n'oublie pas « mon » Emmanuel qui n'a cessé de m'encourager tout au long de ce travail.*



# Sommaire





<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **CHAPITRE 1 : SOURCES LASERS POUR LA BANDE II**

<b>1.1 Oscillateurs paramétriques optiques .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Lasers à semi-conducteurs .....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Diodes lasers à hétérojonction .....	5
1.2.2 Lasers à cascade quantique .....	7
<b>1.3 Lasers à solides.....</b>	<b>9</b>
1.3.1 Milieux cristallins .....	11
1.3.1.1 <i>Massifs</i> .....	11
1.3.1.2 <i>Fibres</i> .....	12
1.3.2 Milieux amorphes .....	13
<b>1.4 Bilan .....</b>	<b>16</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>18</b>

## **CHAPITRE 2 : LES VERRES DE CHALCOGENURES**

<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>23</b>
2.1.1 L'état vitreux .....	23
2.1.2 Les grandes familles de verres pour l'optique .....	24
2.1.2.1 <i>Les verres d'oxydes</i> .....	25
2.1.2.2 <i>Les verres d'halogénures</i> .....	25
2.1.2.3 <i>Les verres de chalcogénures</i> .....	26
<b>2.2 Verres GeGaSbX (X = S, Se) dopés terres rares.....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Matrices vitreuses .....	26
2.2.2 Terres rares .....	28
<b>2.3 Synthèse des verres de chalcogénures.....</b>	<b>29</b>
2.3.1 Préparation du tube réactionnel et traitement thermique .....	29
2.3.2 Sources de pollution et purifications .....	30
2.3.2.1 <i>Le soufre</i> .....	31
2.3.2.2 <i>Les terres rares</i> .....	32
<b>2.4 Propriétés thermomécaniques .....</b>	<b>35</b>
2.4.1 Température de transition vitreuse .....	35
2.4.2 Coefficient de dilatation .....	35
2.4.3 Viscosité .....	36

<b>2.5 Mise en forme.....</b>	<b>37</b>
2.5.1 Principe du fibrage	37
2.5.2 Élaboration de fibres à saut d'indice	39
2.5.2.1 Réalisation du tube de gaine	40
2.5.2.2 Étirage de la baguette de cœur	41
2.5.2.3 Fibrage de la préforme à structure cœur/gaine	42
2.5.3 Optimisation des paramètres de mise en forme	43
2.5.3.1 Baguette de coeur	43
2.5.3.2 Tube de gaine	45
<b>2.6 Propriétés optiques.....</b>	<b>50</b>
2.6.1 Transmission optique	50
2.6.2 Généralités sur les fibres optiques	51
2.6.2.1 Propagation dans les fibres	51
2.6.2.2 Origine des pertes optiques	53
2.6.3 Fibres de chalcogénures dopées terres rares	55
2.6.3.1 Fibres de sulfures dopées erbium	55
2.6.3.2 Fibres de sulfures et de séléniures dopées dysprosium	58
<b>2.7 Conclusion .....</b>	<b>60</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>62</b>

### CHAPITRE 3 : PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES IONS TERRES RARES

<b>3.1 Généralités.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2 Niveaux d'énergie .....</b>	<b>68</b>
<b>3.3 Transitions des ions de terres rares dans les solides.....</b>	<b>70</b>
3.3.1 Transitions radiatives	71
3.3.1.1 Absorption	71
3.3.1.2 Émission spontanée	72
3.3.1.3 Émission stimulée	73
3.3.2 Mécanismes de désexcitation non radiatifs	74
3.3.2.1 Relaxation multiphonon	75
3.3.2.2 Transferts d'énergie	76
<b>3.4 Analyse des transitions optiques.....</b>	<b>78</b>
3.4.1 Analyse de Judd-Ofelt	78
3.4.2 Méthode de "Réciprocité" de McCumber	82
3.4.3 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg	83
<b>3.5 Conclusion .....</b>	<b>84</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>85</b>

## CHAPITRE 4 : SPECTROSCOPIE DE L'ION $\text{Er}^{3+}$ DANS LE VERRE $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$

<b>4.1 Spectroscopie d'absorption à température ambiante et analyse de Judd-Ofelt .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2 Spectroscopie d'absorption et d'émission basse température .....</b>	<b>91</b>
4.2.1 Dispositif expérimental .....	91
4.2.2 Détermination de la structure Stark .....	92
<b>4.3 Spectroscopie d'émission et dynamique de fluorescence .....</b>	<b>94</b>
4.3.1 Dispositifs expérimentaux .....	94
4.3.2 Influence du dopage .....	96
4.3.3 Influence des impuretés .....	101
4.3.4 Durées de vie des niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ , $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ .....	103
4.3.5 Sections efficaces d'émission .....	108
4.3.5.1 Émission moyen infrarouge .....	108
4.3.5.2 Détermination des sections efficaces d'absorption à l'état excité .....	109
4.3.6 Fluorescence des fibres $2\text{S}2\text{G}:\text{Er}^{3+}$ .....	111
<b>4.4 Conclusion .....</b>	<b>112</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>114</b>

## CHAPITRE 5 : AMPLIFICATION OPTIQUE DANS LES FIBRES DE VERRES $2\text{S}2\text{G}:\text{Er}^{3+}$

<b>5.1 Transferts d'énergie .....</b>	<b>117</b>
5.1.1 Généralités .....	117
5.1.2 Transferts dans le système $2\text{S}2\text{G}:\text{Er}^{3+}$ .....	119
<b>5.2 Modélisation de l'amplification optique dans les fibres <math>2\text{S}2\text{G}:\text{Er}^{3+}</math> .....</b>	<b>125</b>
5.2.1 Description du modèle .....	125
5.2.2 Résultats de la simulation .....	131
5.2.2.1 Longueurs d'onde de pompe et de signal .....	131
5.2.2.2 Influence de la puissance du signal .....	133
5.2.2.3 Influence du diamètre de la fibre .....	134
5.2.2.4 Influence des pertes de propagation aux longueurs d'onde de la pompe et du signal .....	135
5.2.2.5 Influence de la concentration en ion erbium .....	137
5.2.2.6 Bilan sur la modélisation .....	138
5.2.3 Mesures de gain .....	138
<b>5.3 Conclusion .....</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>143</b>

**CHAPITRE 6 : SPECTROSCOPIE DE L'ION  $\text{Dy}^{3+}$  DANS LES VERRES  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  ET  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$** 

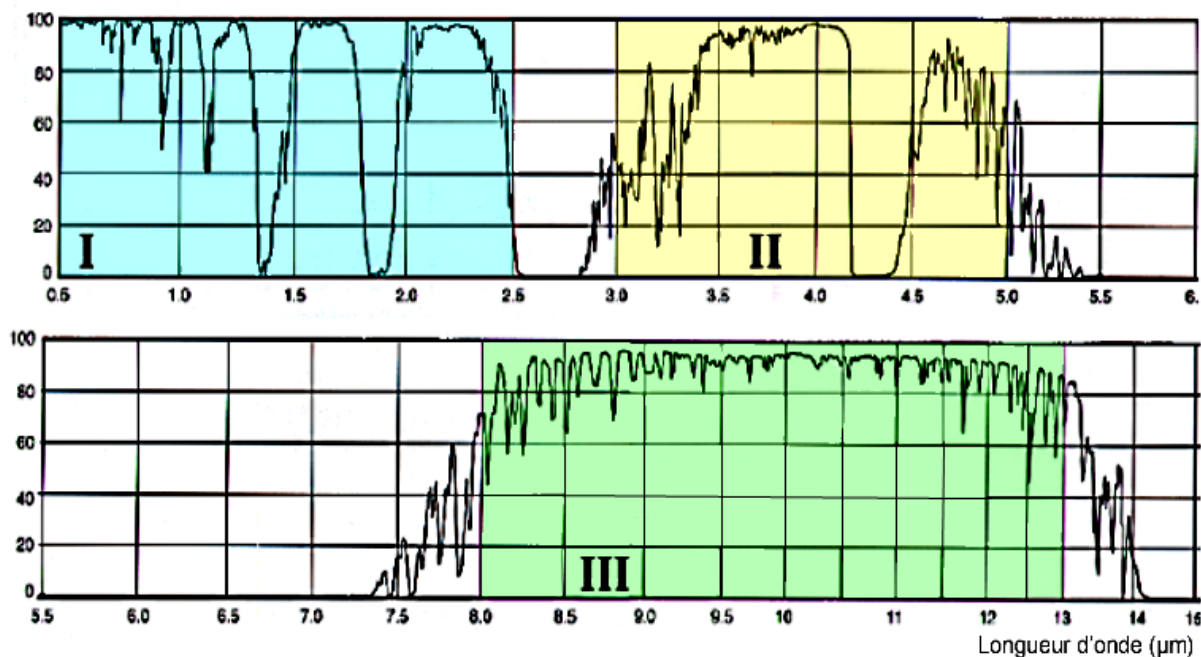
<b>5.4 Spectroscopie d'absorption et analyse de Judd-Ofelt .....</b>	<b>145</b>
<b>5.5 Spectroscopie d'émission.....</b>	<b>150</b>
5.5.1 Section efficace d'émission de la transition ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ .....	150
5.5.2 Émission ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ dans les fibres dopées $\text{Dy}^{3+}$ .....	152
<b>5.6 Dynamique de fluorescence .....</b>	<b>154</b>
<b>5.7 Conclusion .....</b>	<b>159</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>160</b>

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>161</b>
----------------------------------	------------

# Introduction générale



A l'heure actuelle, le domaine du moyen infrarouge, associé aux deux fenêtres de transparence de l'atmosphère (cf. Figure 1, zone d'absorption limitée des molécules d'eau et de dioxyde de carbone) situées de 3 à 5  $\mu\text{m}$  (bande II) et de 8 à 12  $\mu\text{m}$  (bande III) est devenu un sujet de grand intérêt. Ce domaine spectral présente de nombreux champs d'applications dans le domaine militaire (radars laser, contre-mesures) ainsi que pour l'analyse de gaz (contrôle de la pollution atmosphérique). Naturellement, l'élaboration de matériaux pour le domaine moyen infrarouge (sources lumineuses, amplificateurs, convertisseur de fréquence, capteurs opto-(bio)chimiques...) est devenu un axe de recherche attractif et actif.



**Figure 1 : Spectre de transmission d'une tranche d'air de 1 km, au niveau de la mer. Atmosphère standard, norme américaine de 1976.**

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique « élaboration de sources lumineuses pour la bande II ». Il présente une approche originale puisqu'il allie l'élaboration des matériaux, leur caractérisation spectroscopique et la modélisation de leur comportement en tant que milieu amplificateur laser. Cette étude, à l'interface entre la chimie des matériaux vitreux et l'optique, est rendue possible grâce à la collaboration active des différents laboratoires partenaires (SCR-Rennes, ONERA-Palaiseau, CIMAP-Caen et ICB-Dijon) impliqués dans le projet.

Comme dans le visible et le proche infrarouge, plusieurs types de sources lasers coexistent dans le moyen infrarouge. Les fibres en verres de chalcogénures dopées terres rares figurent parmi les lasers à solide. L'atout du laser à fibre réside dans sa compacité et, grâce au confinement, à sa capacité à produire à température ambiante des faisceaux puissants et de bonne qualité. Les verres chalcogénures (à base de soufre, de sélénium ou/et de tellure) ont quant à eux démontrés leur potentiel unique dans le domaine de l'optique infrarouge. Contrairement aux verres d'oxydes qui coupent à 3  $\mu\text{m}$ , les verres de chalcogénures présentent une transmission étendue (jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ ) comprenant les régions spectrales essentielles du domaine infrarouge. Ils possèdent également des liaisons chimiques avec un caractère covalent marqué, de basses énergies de phonons et des valeurs d'indice de réfraction linéaire élevées. Ces dernières



caractéristiques sont autant d'atouts pour les propriétés spectroscopiques des terres rares dans le domaine du moyen infrarouge. En outre, les verres de chalcogénures présentent l'avantage de pouvoir être mis en forme aisément et notamment sous forme de fibres optiques.

**Ce mémoire se compose de six chapitres.**

Dans le **chapitre 1**, nous ferons le point sur les différentes technologies lasers disponibles en bande II. Nous passerons en revue les principales caractéristiques des sources paramétriques optiques, des lasers à semi-conducteur et des lasers à solide.

Au cours du **chapitre 2**, nous effectuerons quelques rappels concernant les verres et notamment les verres pour l'optique. Nous nous attarderons plus particulièrement sur les verres de chalcogénures dopés terres rares, à base de soufre et de sélénium. Après une description des protocoles de synthèse et de mise en forme, nous étudierons les caractéristiques physiques et optiques de ces verres.

Avant de procéder à l'étude spectroscopique des verres dopés, nous rappellerons dans le **chapitre 3** les principales propriétés optiques des ions de terres rares, ainsi que les différentes méthodes permettant de remonter aux grandeurs spectroscopiques de base.

Les faibles énergies de phonon des verres de chalcogénures combinées à l'émission à 4,6  $\mu\text{m}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , font du système  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$  un candidat sérieux pour la réalisation d'un milieu à gain opérationnel dans le moyen infrarouge. Nous consacrerons donc les deux chapitres qui suivent à l'évaluation du potentiel laser de ce système. Dans le **chapitre 4**, nous procéderons à l'étude des propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en matrice  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ . Puis, dans le **chapitre 5**, nous discuterons des phénomènes de transferts pouvant interférer avec le processus d'amplification. Enfin, nous introduirons un modèle simplifié décrivant l'amplification optique à 4,6  $\mu\text{m}$  dans les fibres de sulfures 2S2G dopées  $\text{Er}^{3+}$  et nous commenterons les tests d'amplification laser à 4,6  $\mu\text{m}$  réalisés sur une fibre monoindice.

Nous présenterons dans le **chapitre 6** les résultats obtenus sur les verres de sulfure ( $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ) et de séléniure ( $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ ) dopés cette fois par l'ion  $\text{Dy}^{3+}$ . Nous verrons ainsi que ces systèmes apparaissent intéressants en vue d'une émission laser centrée autour de 4,3  $\mu\text{m}$ .

# CHAPITRE 1

## SOURCES LASER POUR LA BANDE II

1.1	OSCILLATEURS PARAMETRIQUES OPTIQUES .....	3
1.2	LASERS A SEMI-CONDUCTEURS.....	5
1.2.1	Diodes lasers à hétérojonction.....	5
1.2.2	Lasers à cascade quantique .....	7
1.3	LASERS A SOLIDES.....	9
1.3.1	Milieux cristallins .....	11
1.3.1.1	Massifs .....	11
1.3.1.2	Fibres .....	12
1.3.2	Milieux amorphes.....	13
1.4	BILAN .....	16



La bande II, domaine spectral du moyen infrarouge (mIR), correspond à la fenêtre de transmission atmosphérique allant de 3 à 5  $\mu\text{m}$ . Ce domaine de longueur d'onde correspond à la région "d'empreintes digitales" de nombreuses molécules. Il s'avère donc très intéressant pour de nombreuses applications telles que l'analyse de gaz, la chirurgie laser ou la détection à distance. Il trouve également des applications dans le domaine de la défense pour les contre-mesures optroniques. Beaucoup de ces applications nécessitent de disposer de rayonnement cohérent tel que celui émis par une source laser.

Comme dans le visible et le proche infrarouge (pIR), plusieurs technologies laser coexistent dans le moyen infrarouge [1, 2]. Ce chapitre passe donc en revue les trois principaux types de sources lasers disponibles opérant entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  : les sources paramétriques optiques, les lasers à semi-conducteur et les lasers à solide.

### 1.1 OSCILLATEURS PARAMÉTRIQUES OPTIQUES

Les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) tirent profit du comportement des cristaux non linéaires lorsqu'ils sont soumis à une lumière intense. A partir d'une onde de pompe de fréquence  $\omega_p$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_p$ , les OPO génèrent deux ondes de fréquences plus basses : une onde signal ( $\omega_s$  et  $\vec{k}_s$ ) et une onde complémentaire ( $\omega_i$  et  $\vec{k}_i$ ), dite "idler", telles que  $\omega_p = \omega_s + \omega_i$  (avec  $\omega_i < \omega_s$ ) et  $\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i$ . Sans la condition sur les vecteurs d'onde, appelée "accord de phase", les ondes générées au cours de la propagation dans le milieu non-linéaire se déphasent et finissent par interférer de façon destructive.

Les OPO sont des sources de lumière cohérente et monochromatique accordables en longueur d'onde, émettant de l'UV à l'IR de façon continue ou par impulsions de durée variables (de la nanoseconde à la picoseconde). Ils sont constitués de deux éléments essentiels (Figure 1.1.1) :

- Un milieu non-linéaire, à l'origine de la conversion de fréquence. En changeant l'accord de phase entre les trois ondes (température ou orientation du cristal), les fréquences des ondes générées peuvent être ajustées de manière continue.
- Une cavité optique, généralement constituée de deux miroirs hautement réfléchissants situés de part et d'autre du milieu amplificateur. Le rôle de la cavité optique est de faire osciller le rayonnement, et donc de permettre son amplification par passages successifs dans le milieu non-linéaire.

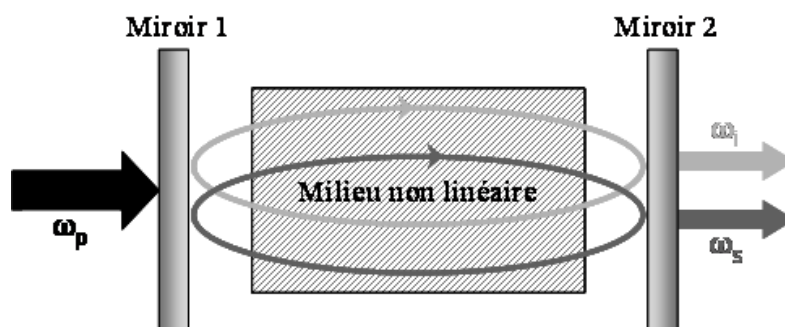


Figure 1.1.1 : Schéma de principe d'un oscillateur paramétrique optique doublement résonant.

En bande II, les oxydes ferroélectriques massifs ou polarisés périodiquement (PP) sont les matériaux non-linéaires d'ordre deux les plus utilisés. En effet, des matériaux comme le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$  ou LN) ou le titanyl arsenate de rubidium ( $\text{RbTiOAsO}_4$  ou RTA) peuvent être pompés optiquement directement à  $1\text{ }\mu\text{m}$  à l'aide de lasers conventionnels (Nd:YAG ou Ti:Sapphire). D'autres matériaux, comme le phosphore de zinc germanium  $\text{ZnGeP}_2$  (ZGP), le sélénogallate d'argent  $\text{AgGaSe}_2$  (AGSe), ou encore l'arséniure de gallium GaAs, permettent également de produire des longueurs d'onde au-delà de  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Cependant, ces matériaux requièrent des longueurs d'onde de pompe supérieures à  $2\text{ }\mu\text{m}$  et donc le plus souvent l'utilisation d'un premier OPO comme source de pompe. Le Tableau 1.1.1 recense les caractéristiques de quelques OPO, recensés dans la littérature, disponibles pour le mIR. Notons que la grande majorité des OPO disponibles aujourd'hui fonctionnent en régime impulsionnel et que les OPO fonctionnant en régime continu restent marginaux.

Milieu non-linéaire	Domaine d'accordabilité	Régime	Puissance moyenne
PPLN	1 à 5 $\mu\text{m}$	impulsionnel (ns [3], 0,1 à 20 KHz)	0,1 à 3 W
		impulsionnel (fs [4, 5], 80 MHz)	0,06 à 0,3 W
		impulsionnel (ps [5, 6], 75 à 120 MHz)	0,001 à 10 W
		CW [7]	0,01 à 4 W
PPRTA	1 à 5 $\mu\text{m}$	impulsionnel (ns [8], 0,1 à 20 KHz)	~ 0,4 W
		impulsionnel (fs [5], 80 MHz)	~ 0,2 W
		impulsionnel (ps [5], 80 MHz)	~ 0,4 W
		CW [9]	~ 0,3 W
AGSe	2 à 8 $\mu\text{m}$	impulsionnel (fs [10], 80 MHz)	~ 0,2 W
GaAs	3 à 5 $\mu\text{m}$	impulsionnel (ns [11], 20 Hz)	~ 0,2 W
ZGP	3,5 à 12 $\mu\text{m}$	impulsionnel (ns [12], 0,01 à 100 KHz)	~ 0,02 W

Tableau 1.1.1 : Caractéristiques de quelques OPO disponibles pour la bande II (CW = régime continu).

Les principaux atouts des OPO sont de pouvoir produire des longueurs d'onde là où les lasers font généralement défaut et d'être accordables sur de larges domaines de longueur d'onde. Ils sont prisés par la défense pour des applications de lidar ou de brouillage, car ils permettent un large accès au domaine infrarouge et génèrent des impulsions énergétiques. Ils trouvent également un intérêt en spectroscopie, lorsque la longueur d'onde doit pouvoir être changée en temps réel sur une large gamme. Les OPO présentent tout de même quelques inconvénients :

- Contrairement aux lasers, les OPO sont des systèmes difficilement miniaturisables puisqu'ils nécessitent le plus souvent des sources de pompe encombrantes. Néanmoins, la diminution récente des seuils de fonctionnement des OPO rend possible l'utilisation de micro lasers (diodes lasers) comme sources de pompe

[13]. La dimension des OPO peut ainsi être considérablement réduite mais ceci au détriment des puissances de signal disponibles.

- Dans un laser, la qualité spatiale du faisceau est principalement déterminée par la cavité optique. En revanche, dans un OPO, les inhomogénéités spatiales du faisceau de pompe sont fortement transmises aux ondes signal et complémentaire. La qualité des faisceaux générés par les OPO dépend donc fortement de la qualité du faisceau de pompage optique (inhomogénéités spatiales, diamètre).

## 1.2 LASERS A SEMI-CONDUCTEURS

### 1.2.1 Diodes lasers à hétérojonction

Dans ce type de lasers, l'émission de lumière est obtenue au niveau de la zone active de la diode lorsqu'il y a transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence du semi-conducteur. L'écart d'énergie entre ces deux bandes, appelé largeur de bande interdite ou gap du matériau, détermine la longueur d'onde émise par la diode laser. La zone active se situe au sein d'une jonction p-n : entre une couche de semi-conducteur dopé n (électrons majoritaires) et une couche de semi-conducteur dopé p (trous majoritaires). Ces deux couches confinent à la fois les porteurs de charges et les photons grâce aux valeurs relatives des gaps et des indices optiques des matériaux puits/barrières. Sous l'effet d'une polarisation directe, un courant circule dans la jonction qui correspond au passage des électrons de la région n vers la région p et inversement pour les trous. A l'interface de la jonction, c'est-à-dire au niveau de la zone active, il y a confinement puis recombinaison radiative des électrons et des trous entraînant l'émission d'un rayonnement. La structure d'une diode laser à hétérojonction est schématisée sur la Figure 1.2.1.

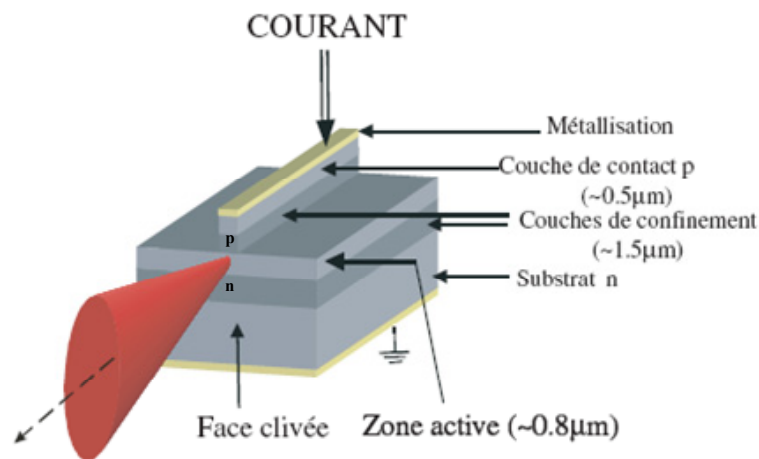


Figure 1.2.1 : Schéma d'une diode laser à hétérojonction [14].

La lumière se propage dans un guide d'onde défini verticalement par les couches de confinement optique (dopées n et p) et latéralement par gravure de la couche de confinement supérieure. Les faces avant et arrière du composant sont clivées de telle sorte à former une cavité Fabry-Perot permettant l'amplification de l'émission

stimulée. La région active des diodes lasers est généralement constituée de puits quantiques : des couches de matériaux suffisamment fines (quelques nanomètres) pour que des effets quantiques apparaissent et confinent les porteurs libres du semi-conducteur sur des niveaux d'énergie discrets. Ainsi, pour un semi-conducteur donné, la longueur d'onde d'émission peut être ajustée dans une certaine gamme par simple réglage de l'épaisseur des puits. En sortie de diode, le faisceau laser est caractérisé par une forte divergence dans le plan perpendiculaire à la jonction. Ceci impose l'emploi d'optiques à forte ouverture et le plus souvent de fibre optique pour mettre en forme le faisceau.

Pour la réalisation de diodes lasers opérationnelles dans le moyen infrarouge, différentes technologies sont en compétition :

- Les lasers à chalcogénures de plomb, basés sur des composés IV-VI (PbTe, PbSe, PbS, PbSnTe, PbSnSe et PbSSe) émettent seulement quelques mW entre 4 et 30  $\mu\text{m}$  [15]. De plus, il est indispensable de les refroidir à des températures proches de celle de l'azote liquide et conviennent donc mal aux applications exigeant une grande portabilité.

- Dans la filière antimoniure, trois types de diodes lasers se distinguent : les diodes GaInAsSb/AlGaAsSb, GaInAsSb/GaSb et InAs/GaInSb [1, 2, 16]. Ces lasers émettent en continu à température ambiante principalement entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  et leurs performances sont résumées Figure 1.2.2. Dans ce domaine de longueur d'onde, les diodes lasers constituées d'une seule bande active émettent en moyenne 1W. La réalisation de barrettes de diodes par association de plusieurs émetteurs permet d'atteindre des puissances plus importantes. De même, l'utilisation de bandes actives à sections évasées permet d'améliorer la qualité du faisceau en sortie de diode.

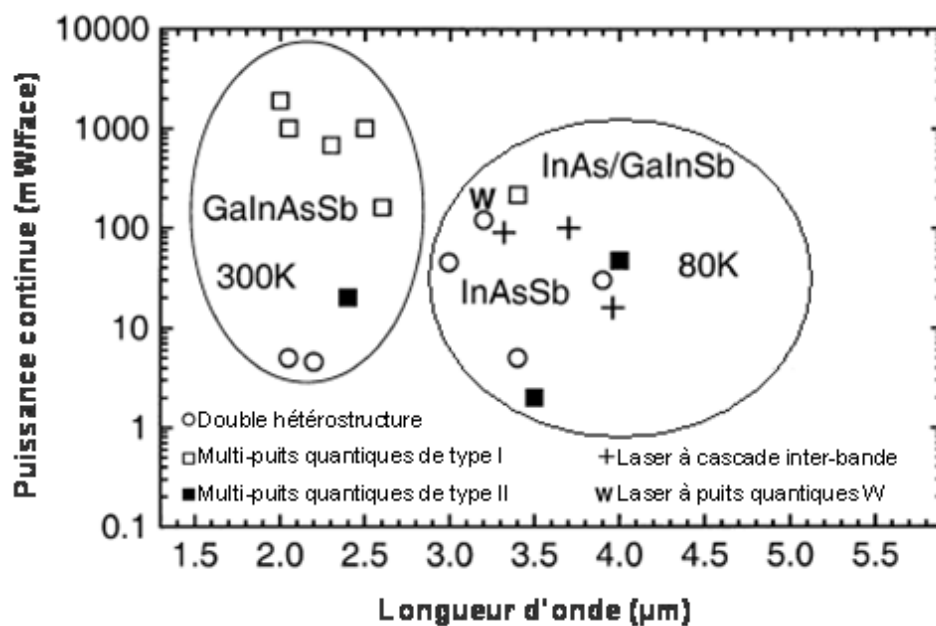
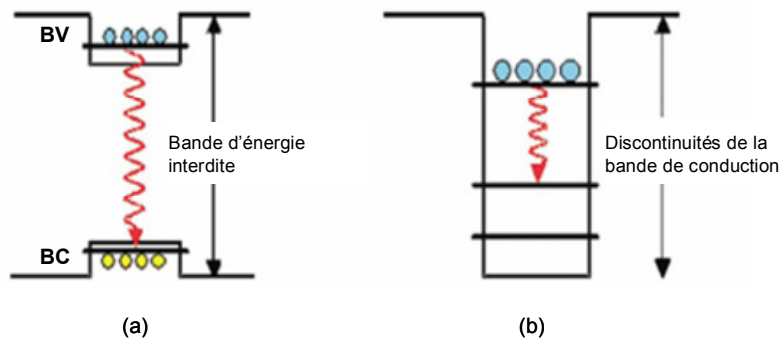


Figure 1.2.2 : Puissances continues obtenues en sortie de diodes lasers à semi-conducteur dans le moyen infrarouge. Les symboles représentent les différentes catégories de diodes à hétérojonction [16].

A plus grande longueur d'onde ces lasers ont pour l'instant montré des performances très médiocres : émission laser possible entre 3 et 4  $\mu\text{m}$  principalement à basse température [17] et pas d'émission au-delà de 4  $\mu\text{m}$ . Ceci est le résultat de limitations physiques fondamentales liées à plusieurs facteurs : confinement des porteurs insuffisant (ces derniers s'échappent des puits quantiques par activation thermique avant d'émettre un photon) et existence de recombinaisons de type Auger (l'énergie de recombinaison de la paire électron-trou, au lieu de générer un photon, est communiquée à un autre électron ou bien à un autre trou). L'importance de ces mécanismes croît rapidement lorsque l'énergie des photons diminue, rendant inopérant ce type de zone active aux grandes longueurs d'onde.

### 1.2.2 Lasers à cascade quantique

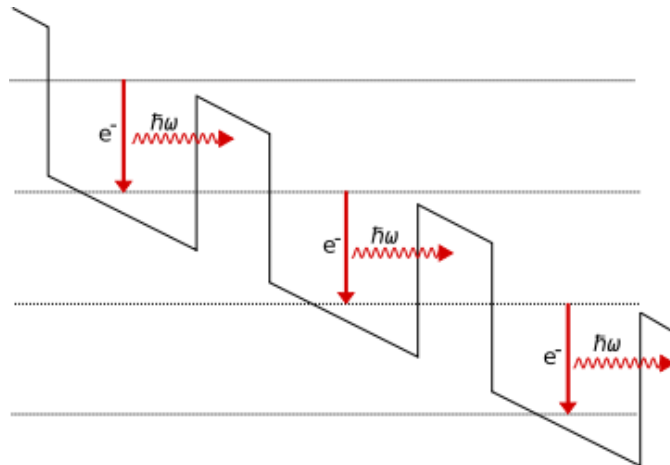
Contrairement aux diodes lasers à puits quantiques, les lasers à cascade quantique (LCQ) mettent en jeu des transitions optiques (Figure 1.2.3) entre différents niveaux électroniques de la bande de conduction (transitions intra-bande) et non plus d'un niveau de la bande de conduction vers un niveau de la bande de valence à travers la bande interdite (transitions inter-bande).



**Figure 1.2.3 : Différents type de transitions radiatives dans les puits quantiques de semi-conducteurs : (a) transition inter-bande : recombinaison électron-trou, (b) transition intra-bande : transition entre deux états électroniques de la bande de conduction [18].**

Ainsi, leurs caractéristiques ne dépendent pas directement des propriétés des matériaux les constituant et leur longueur d'onde d'émission n'est pas liée à l'énergie de bande interdite. C'est le choix des épaisseurs de chacune des couches formant l'hétérostructure qui permet de modéliser des états quantiques avec une grande liberté.





**Figure 1.2.4 : Schéma de fonctionnement d'un LCQ.**

La Figure 1.2.4 schématise le fonctionnement d'un LCQ : l'émission laser s'effectue lors de la transition entre deux niveaux de la bande de conduction ; le transport de l'électron du bas du puit quantique actif au niveau excité du puit actif suivant se fait par effet tunnel. Dans un LCQ, l'inversion de population est réalisée en vidant non radiativement le niveau terminal de la transition laser vers un niveau inférieur.

L'énergie des photons émis est exactement la différence d'énergie de confinement entre les deux niveaux impliqués dans l'émission laser. Elle est uniquement déterminée par le dessin de la zone active, mais elle est toutefois limitée par la hauteur des barrières de potentiel ( $\Delta E_c$ ). Lorsque le niveau émetteur se trouve trop près du haut de la barrière, une fuite importante des électrons vers des états non liés apparaît et empêche le fonctionnement du laser. Chaque système de matériaux possède donc une limitation fondamentale pour l'accès à de grandes énergies de transition. Jusqu'à maintenant, les LCQ basés sur le couple de matériaux InGaAs/InAlAs sur substrat InP ( $\Delta E_c = 0,5$  eV) émettent de 3,4 à 24  $\mu\text{m}$  tandis que ceux construits à partir du couple GaAs/AlGaAs de la filière GaAs ( $\Delta E_c = 0,3$  eV) s'étendent de 8 à 80  $\mu\text{m}$  (domaine THz) [1, 2, 16, 18]. La Figure 1.2.5 recense, en fonction de la longueur d'onde, les puissances moyennes pouvant être obtenues par les LCQ issus des filières InP et GaAs à températures proches de l'ambiante. La puissance maximale atteinte aujourd'hui à température ambiante est de 850 mW à 6  $\mu\text{m}$  dans une diode InGaAs/InAlAs [19].

Comme les diodes lasers à hétérojonction, les LCQ sont accordables en longueur d'onde (de quelques nm à quelques centaines de nm en modifiant le courant ou la température de fonctionnement selon le type de cavité) et permettent d'obtenir des raies lasers fines (quelques nm). Toutefois, à cause de leur forte sensibilité aux effets thermiques, ces lasers requièrent l'utilisation de systèmes de refroidissement importants. D'autre part, plus la longueur d'onde visée est courte plus les puits quantiques actifs doivent être fins et plus la réalisation de LCQ est critique, tant au niveau de la conception que de la réalisation.

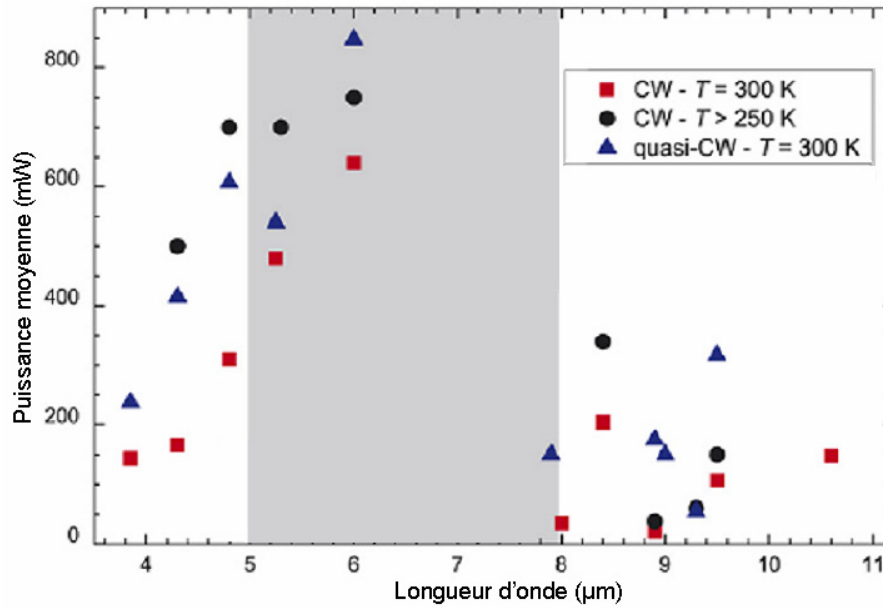


Figure 1.2.5 : Puissances moyennes obtenues en régime continu (cw) ou quasi-continu par des LCQ fonctionnant à température ambiante ou à température accessible par refroidissement Peltier [2].

### 1.3 LASERS A SOLIDES

Comme pour les lasers à semi-conducteurs, le gain dans les lasers à solides provient de l'inversion de population entre niveaux atomiques. C'est le dopage de matrices cristallines ou amorphes par des ions activateurs comme les ions de métaux de transition (principalement  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ) et les ions terres rares (Figure 1.3.1) qui leur confère les propriétés optiques d'absorption et d'émission désirées. Pour générer l'émission laser, ces matrices dopées (ou milieux amplificateurs) doivent être placées dans une cavité optique permettant l'amplification du rayonnement par oscillation.

La concentration des ions actifs dans les matrices dopées étant élevée, le volume des milieux amplificateurs reste relativement faible sous des formes diverses : barreaux cylindriques, plaquettes, couches minces, fibres. Comme les lasers à semi-conducteurs, les lasers à solides permettent de créer des systèmes compacts, peu fragiles et stables. Les sources lasers solides présentent l'avantage sur les autres sources lasers, de pouvoir générer de fortes puissances à température ambiante tout en conservant un faisceau de bonne qualité pour des raies d'émission fines.

Les matériaux solides susceptibles de convenir comme source laser dans le moyen infrarouge doivent répondre à certaines exigences. En effet, pour éviter l'extinction de la fluorescence des transitions couvrant ce domaine de longueurs d'ondes, il est impératif d'utiliser des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles (Tableau 1.3.1). Ces matrices doivent, par ailleurs, posséder des propriétés optiques, thermomécaniques (transparence, conductivité thermique, module Young, dilatation thermique) et chimiques (hygroscopicité, insertion possible d'un dopant, faible réactivité de la matrice) compatibles avec la réalisation d'un laser. De ce point de vue, les matrices halogénures (fluorures, chlorures, bromures) et chalcogénures (sulfures, sélénures,

tellurures) semblent être de bons candidats pour la conception de ce type de laser. Cependant, notons que dans le cas des matrices vitreuses, l'hygroscopicité des halogénures est rédhibitoire.

Matrices hôtes	Oxydes	Fluorures	Sélénures	Chlorures	Iodures	Bromures
Energies de phonon maximales ( $\text{cm}^{-1}$ )	600 – 1200	350-650	~ 250	200-300	~ 160	~ 140

Tableau 1.3.1 : Energies de phonon maximales de différentes matrices.

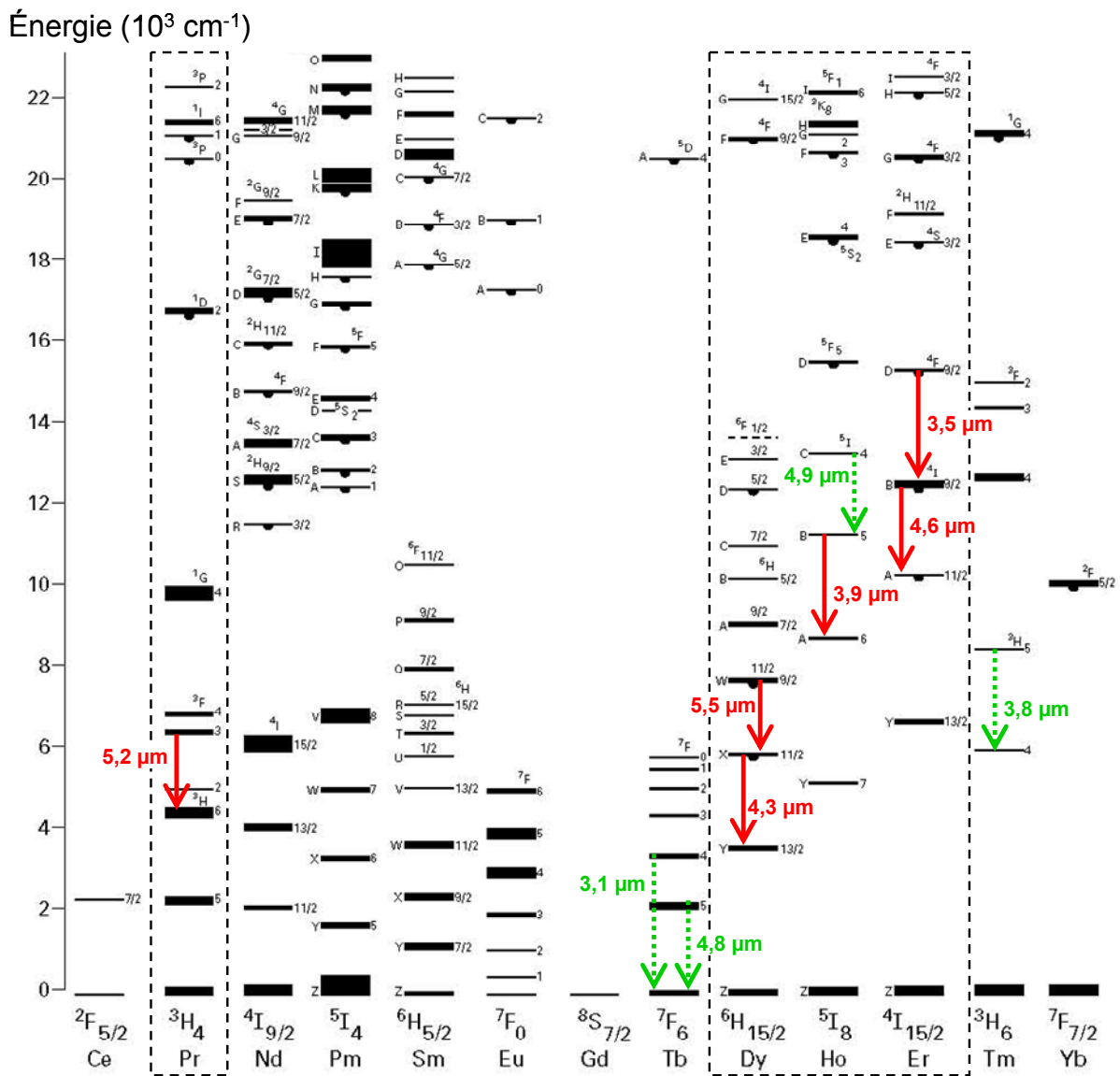


Figure 1.3.1 : Diagramme de Dieke simplifié (ions de terres rares en matrice  $\text{LaCl}_3$ ) [20]. Les flèches représentent les transitions lasers dans le moyen infrarouge entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  (flèches pleines : lasers démontrés, flèches pointillées : lasers potentiels).

### 1.3.1 Milieux cristallins

#### 1.3.1.1 Massifs

##### a. Métaux de transition

Les lasers issues de l'association des ions de métaux de transition et des matrices hôtes semi-conductrices appartiennent à la famille des lasers vibroniques [1, 21, 22]. Dans ces lasers, le fort couplage entre le champ cristallin et les électrons des orbitales 3d génère des bandes d'absorption et d'émission très larges. Ainsi, le système  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$  (Figure 1.3.2) présente une bande d'absorption large ( $\sim 600 \text{ nm}$ ) centrée sur  $1800 \text{ nm}$  et, en jouant sur les cavités optiques, lase à température ambiante de  $1880$  à  $3100 \text{ nm}$  [23]. En régime continu, le laser  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$  atteint  $1,8 \text{ W}$  [24] de puissance alors qu'en mode impulsionnel, il peut atteindre  $18 \text{ W}$  de puissance crête avec un taux de répétition de  $7 \text{ KHz}$  [25]. De plus, l'électroluminescence du  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$  à température ambiante ayant été récemment observée [22], le pompage électrique de ce laser peut être envisager et conduire à des systèmes encore plus compacts.

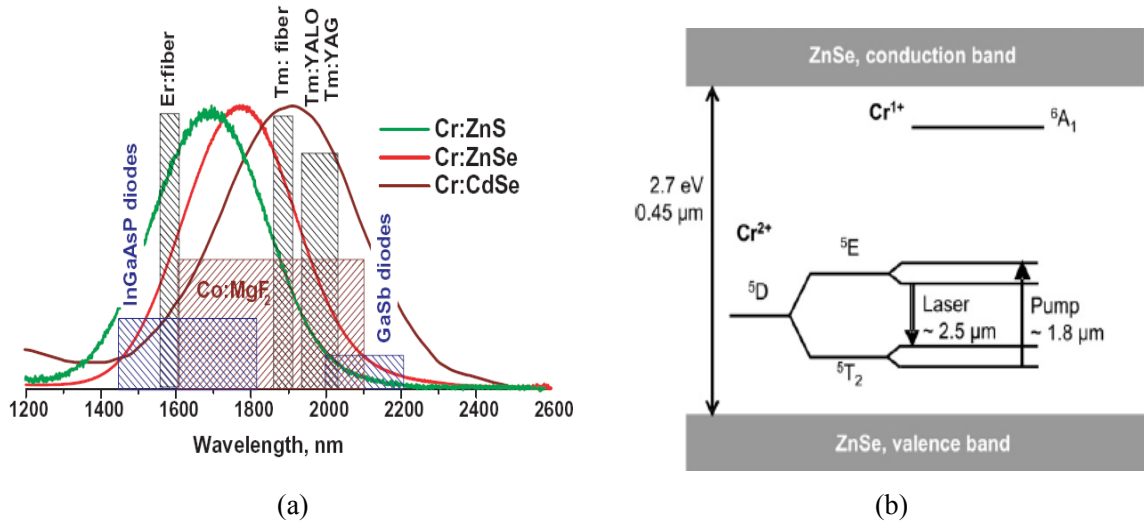


Figure 1.3.2 : (a) Spectres d'absorption (en unités relatives) et sources de pompe potentielles pour les cristaux II-VI dopés  $\text{Cr}^{2+}$  [21]. (b) Diagramme d'énergie de l'ion  $\text{Cr}^{2+}$  en matrice  $\text{ZnSe}$  [2].

En remplaçant l'ion  $\text{Cr}^{2+}$  par l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , il est possible d'aller plus loin dans le moyen infrarouge. Ainsi, Fedorov et al. ont pu réaliser un laser impulsionnel  $\text{Fe}^{2+} : \text{ZnSe}$  accordable entre  $3,95$  et  $5,05 \mu\text{m}$  et émettant jusqu'à  $0,37 \text{ mJ}$  à température ambiante [26].

##### b. Terres rares

Le premier laser à solide cristallin dopé terre rare opérant à température ambiante entre  $3$  et  $5 \mu\text{m}$  a été reporté par Barnes et al. en 1991 [27]. Il s'agit d'un laser impulsionnel à quatre niveaux qui fonctionne avec la transition à  $4,34 \mu\text{m}$  ( ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) de l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  dans un cristal de YLF ( $\text{YLiF}_4$ ). L'émission laser, obtenue en utilisant un laser  $\text{Er} : \text{YLF}$  comme pompe ( $\lambda_p = 1,73 \mu\text{m}$ ), présente un rendement de conversion en puissance

absorbée de 5 % et un seuil laser de 15 mJ. Un autre exemple de démonstration de l'effet laser à température ambiante avec l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  existe en matrice cristalline  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  [28]. Il s'agit là encore d'un laser à quatre niveaux pompé cette fois-ci à  $1,3 \mu\text{m}$  par un laser YAG :  $\text{Nd}^{3+}$  pulsé à 1 Hz. L'émission laser centrée à  $4,31 \mu\text{m}$  ( ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) présente un seuil laser de 2,4 mJ et dans ce cas encore un rendement de conversion en puissance absorbée faible puisque de 1,6 % (énergie maximale obtenue = 0,12 mJ). Ces faibles valeurs de rendements peuvent être liées à un phénomène de relaxation croisée assistée par phonons mis en évidence dans le système  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  dopé  $\text{Dy}^{3+}$  [29]. Récemment, une émission laser centrée à  $5,5 \mu\text{m}$  ( ${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ ) a été obtenue avec le système  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  dopé  $\text{Dy}^{3+}$  [30]. Ce système, pompé à  $1,3 \mu\text{m}$  par un laser YAG :  $\text{Nd}^{3+}$ , fonctionne en régime relaxé avec un rendement de 1 %.

Un rendement supérieur à ceux obtenus pour les précédents systèmes a été démontré pour un laser  $\text{LaCl}_3$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  [31] émettant à  $5,2 \mu\text{m}$  ( ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ). En effet, ce laser, pompé par up-conversion à  $2 \mu\text{m}$  par un laser  $\text{Tm} : \text{YAG}$ , présente un rendement de conversion en puissance absorbée de 23 % à 130 K. Le seuil laser de cette transition augmente avec la température : il passe de 2 mJ à 130 K à 15 mJ à 250 K. D'autre part, le composé  $\text{LaCl}_3$  étant fortement hygroscopique et ce laser fonctionnant à basse température, un certain nombre de contraintes (encapsulation sous atmosphère sèche, grande transparence des fenêtres du cryostat...) rendent difficile l'exploitation d'un tel système.

La matrice  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  fait partie des matériaux non-hygroscopiques, à basses énergies de phonon potentiellement intéressants pour la conception de systèmes lasers dans le moyen infrarouge [29, 32, 33]. D'ailleurs, un laser  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  dopé  $\text{Er}^{3+}$  [34] émettant à température ambiante à  $4,6 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) avec un rendement de 7,6 % a pu être réalisé. Ce laser est pompé avec une diode laser quasi-continue de forte brillance (19 W, car seulement 4 % de la pompe est absorbée) centrée sur 803 nm. Avec le type de cavité utilisé, on peut accorder le faisceau laser de  $4,42$  à  $4,70 \mu\text{m}$  et sortir jusqu'à 50 mW de puissance moyenne.

### 1.3.1.2 Fibres

Même si, pour le moment, aucun système laser basé sur des fibres cristallines dopées n'a été réalisé, la voie a été ouverte par l'Université de Tel-Aviv. En effet, l'utilisation de matrices de type halogénure d'argent ( $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ) dopées terres rares peut être envisagée pour la réalisation de lasers solides émettant entre 4 et  $5 \mu\text{m}$  et pompés par diodes [35]. Des résultats préliminaires ont permis de démontrer la possibilité de réaliser des fibres polycristallines présentant des niveaux de pertes de l'ordre de quelques dB/m sur quasiment toute l'étendue du spectre IR [36]. Des monocristaux massifs ont également été réalisés mais la transparence des échantillons reste médiocre. Différents dopants ont été étudiés ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) et semblent présenter des propriétés intéressantes : durée de vie de l'ordre de la ms, désexcitations non radiatives négligeables (énergies de

phonon très faibles :  $80 \text{ cm}^{-1}$  dans AgBr et  $103 \text{ cm}^{-1}$  dans AgCl), sections efficaces d'émissions élevées (pour la transition  $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\sigma(\text{AgBr}) = 1,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  et  $\sigma(\text{AgCl}) = 9,6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ).

### 1.3.2 Milieux amorphes

Bien que les milieux cristallins soient généralement les plus favorables à la réalisation de matériaux amplificateurs, ils présentent l'inconvénient d'être difficiles à fabriquer en grandes dimensions. Cela a conduit à rechercher des solides non cristallins, dont plusieurs se sont révélés capables de constituer des milieux amplificateurs. L'atout du laser à fibre réside dans sa compacité, sa robustesse et à sa capacité à produire à température ambiante des faisceaux puissants (du mW à quelques W) et de bonne qualité (filtrage spatial du mode inhérent au confinement radial et indépendant du pompage).

Le choix du matériau constitutif d'une fibre laser va être guidé par différentes considérations : l'énergie de phonon maximale de la matrice, sa capacité à être fibré et son seuil de solubilité des ions de terres rares. Le Tableau 1.3.2 résume les propriétés physiques importantes des verres utilisés pour la réalisation de fibres optiques.

Matériau	Energie de phonon maximale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Transmission infrarouge ( $\mu\text{m}$ )	Pertes de propagation (dB/km) ( $\lambda$ au minimum)	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
Silice [37]	1100	$< 2,5$	$0,02^1$ ( $1,55 \mu\text{m}$ )	1,38
ZBLAN [38-41]	550	$< 5,0$	0,45 ( $2,35 \mu\text{m}$ )	0,7
2S2G [42]	350	$< 7,0$	1500 ( $5,2 \mu\text{m}$ )	0,3

**Tableau 1.3.2 : Propriétés physiques des matériaux pour fibres optiques.**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les matériaux pouvant servir de milieu amplificateur dans le moyen infrarouge, et particulièrement entre 3 et  $5 \mu\text{m}$ , doivent présenter des énergies de phonons faibles. Si les fibres de silice ne répondent pas à cette exigence, les verres de fluorures (comme le ZBLAN) ou de chalcogénures (comme le 2S2G) sont des candidats idéaux.

Le premier laser à fibre émettant à température ambiante en bande II a été réalisé en 1992 par H. Többen [43] à partir d'une fibre de ZBLAN dopée  $\text{Er}^{3+}$ . Ce laser, pompé à  $655 \text{ nm}$  par un laser à colorant (DCM), émet en continu à  $3,5 \mu\text{m}$  ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ) pour une puissance de seuil laser de  $996 \text{ mW}$  et un rendement de conversion en puissance absorbée de  $2,8 \%$ . Une diminution de la température du système ( $\sim -80^\circ\text{C}$ ) permet de réduire la probabilité de désexcitation multiphonon et donc de diminuer la valeur du seuil laser ( $468 \text{ mW}$ ), ce qui augmente la puissance de sortie du laser (rendement de  $3,4 \%$ ). Deux lasers à fibre ZBLAN dopés  $\text{Ho}^{3+}$  ont également été obtenus, l'un émettant à  $3,22 \mu\text{m}$  ( $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{F}_5$ ) [44] et l'autre à  $3,95 \mu\text{m}$  ( $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$ ) [45]. Le laser émettant en

<sup>1</sup> Fibre SMF-28® ULL de chez Corning.

continu à 3,95  $\mu\text{m}$  doit être refroidi à l'azote liquide. Son niveau  $^5\text{I}_5$  est directement peuplé par pompage à 890 nm (laser Ti:Sapphire) et son niveau  $^5\text{I}_6$  est vidé par cascade laser vers le niveau fondamental (transition à 1,2  $\mu\text{m}$ ). En sortie, avec une puissance de pompe de 1,7 W, ce laser fournit un faisceau de 11 mW de puissance. La relaxation multiphonon devenant non négligeable pour les transitions de longueurs d'ondes supérieures à 3  $\mu\text{m}$ , la limite d'utilisation des fibres de verres de fluorures comme milieux amplificateur laser se situe autour de 4  $\mu\text{m}$ .

Dans les verres de chalcogénures (à base de soufre, de sélénium ou/et de tellure), en revanche, de nombreuses études montrent que les ions de terres rares luminescent entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ . En effet, contrairement aux verres d'oxydes, les verres de chalcogénures peuvent présenter une longueur d'onde de coupure supérieure à 10  $\mu\text{m}$  et des énergies de phonon inférieures à celles des verres de fluorures. Ils possèdent également des liaisons chimiques avec un caractère covalent marqué et des indices de réfraction linéaire élevés : autant d'atouts pour les propriétés spectroscopiques des terres rares dans le domaine du moyen infrarouge. Le Tableau 1.3.3 répertorie les différentes transitions et compositions matrice chalcogénure/dopant explorées dans la littérature.

Un laser à fibre opérant entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  a même été présenté par le Naval Research Laboratory et bien que peu d'informations sur ce laser n'aient encore été publiées [46], il semble que cette équipe soit parvenue à mettre au point un laser à partir d'une fibre de chalcogénure (GaGeAsSe) dopée  $\text{Pr}^{3+}$ . Ce laser, pompé à 1,064  $\mu\text{m}$ , serait accordable entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ .

La difficulté à obtenir des fibres de verres de chalcogénures présentant de faibles pertes de propagation ainsi que la faible conductivité thermique de ces matrices peuvent être des limites à la puissance de ce type de sources laser. Néanmoins, l'utilisation de fibres de verres de chalcogénures dopés terres rares comme milieu amplificateur laser ouvre des perspectives très prometteuses pour la réalisation de systèmes opérants dans le moyen infrarouge.

Ion de terre rare	Matrice hôte	Longueur d'onde d'émission (en $\mu\text{m}$ )	Emissions observées dans les fibres (en $\mu\text{m}$ )
$\text{Pr}^{3+}$	GaGeAsS(Se) [47-49]	3,3 ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ), 4,5 ( $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ ), 4,8 ( $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ ), 4,9 ( $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$ )	3,3 4,5 4,8 4,9
	GaLaS [50]	3,3 ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ )	3,3
$\text{Dy}^{3+}$	GaGeAsSe [47]	3,0 ( $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ), 4,4 ( $^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ )	—
	GaLaS [50, 51]	2,9 ( $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ), 4,4 ( $^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ )	2,9
	GaGeS-xBr [52]	2,9 ( $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ), 4,4 ( $^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ )	—
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [53]	2,9 ( $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ), 4,4 ( $^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ )	—
	GeAs(ou Ga)S [54, 55]	2,9 ( $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ), 4,4 ( $^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ )	—
$\text{Er}^{3+}$	GaLaS [56, 57]	2,7 ( $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ), 3,6 ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ), 4,5 ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ )	2,7 3,6
	GeGaS (codopé $\text{Pr}^{3+}$ ) [58]	2,7 ( $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ )	—
	GeGaSbS [42]	4,5 ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ )	4,5
$\text{Tb}^{3+}$	GaGeAsS(Se) [47]	3,1 ( $^7F_4 \rightarrow ^7F_6$ ), 4,8 ( $^7F_5 \rightarrow ^7F_6$ )	—
	GaLaS (codopé $\text{Tm}^{3+}$ ) [59]	4,8 ( $^7F_5 \rightarrow ^7F_6$ )	—
	GeAsGaSSeI [60]	2,3 ( $^7F_3 \rightarrow ^7F_6$ ), 2,9 ( $^7F_4 \rightarrow ^7F_6$ ), 4,8 ( $^7F_5 \rightarrow ^7F_6$ )	2,3
$\text{Tm}^{3+}$	GaLaS (seul ou codopé $\text{Tb}^{3+}$ ) [59]	3,8 ( $^3H_5 \rightarrow ^3H_4$ )	—
$\text{Ho}^{3+}$	GaLaS [61]	2,9 ( $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ ), 3,9 ( $^5I_5 \rightarrow ^5I_6$ ), 4,9 ( $^5I_4 \rightarrow ^5I_5$ )	—

Tableau 1.3.3 : Longueurs d'onde d'émission dans le moyen IR observées dans des verres de chalcogénures dopés terres rares massifs et fibrés.



## 1.4 BILAN

Comme le montre la Figure 1.4.1, différentes technologies présentant des caractéristiques complémentaires (Tableau 1.4.1) sont disponibles entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ .

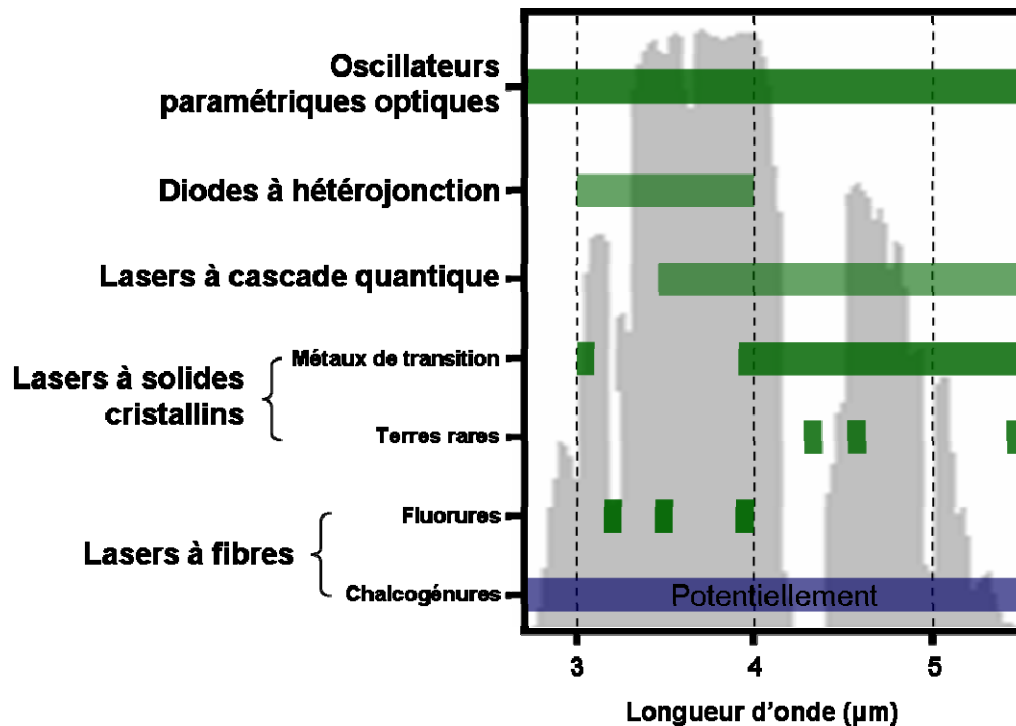


Figure 1.4.1 : Couverture spectrale des sources en bande II.

Le choix de la source laser la plus adaptée doit se faire en fonction de l'application visée. Par exemple, pour la spectroscopie, la largeur spectrale (la plus fine possible), l'accordabilité (variable selon le nombre d'espèces chimiques à analyser) et la compacité de la source laser vont être les paramètres clés. Dans le cas de mesures LIDAR (détection à distance des position, vitesse et composition d'une cible), la source laser doit être à la fois impulsionnelle, de bonne qualité spectrale et intense. Enfin, pour des applications militaires, le faisceau laser doit être très puissant et faiblement divergent (portée élevée), accordable (adaptabilité pour surprendre l'ennemi) et, la source doit être à la fois compacte et robuste (tenue au transport et au climat).

Pour tous ces exemples et surtout lorsque la robustesse de la source est indispensable, le laser à fibre peut représenter une bonne alternative. Pour le moyen infrarouge, le développement des fibres de chalcogénures dopées terres rares est donc nécessaire. D'autre part, en raison de leur toxicité, les interdictions concernant l'usage du plomb, du cadmium et de l'arsenic se multiplient dans le monde. Là encore, les solutions à base de verres de chalcogénures (sans arsenic) répondent aux exigences.

Technologie	Oscillateurs paramétriques optiques	Diodes à hétérojonction	Diodes à cascade quantique	Lasers à solides cristallins		Lasers à fibres
				Métaux de transition	Terres rares	
<b>Régime</b>	Impulsionnel (principalement)	CW ou quasi-CW	CW ou quasi-CW	CW ou impulsionnel (selon régime de pompe)	Quasi-CW ou impulsionnel	CW
<b>Puissance moyenne</b>	De 100 mW à 10 W	~ 1 W / émetteur	~ 500 mW	~ 2 W (CW) ~ 20 W (impulsionnel)	~ 50 mW (quasi-CW) ~ 50 mW (impulsionnel)	~ 10 mW
<b>Energie</b>	~ 10 mJ	—	—	~ 4 mJ	~ 0,1 mJ	—
<b>Accordabilité</b>	Toute la gamme	Jusqu'à 100 nm pour des diodes en cavité externe	Jusqu'à 100 nm pour des diodes en cavité externe	De 1200 à 2000 nm	~ 300 nm	~ 100 nm
<b>Largeur spectrale</b>	~ 100 kHz	~ 50 MHz	0,001 à 10 MHz (CW) > 150 MHz (quasi-CW)	0,1 à 800 MHz	~ 1 MHz	< 1 MHz
<b>Caractéristiques du faisceau</b>	Faisceau gaussien Inhomogénéité spatiale et diamètre fortement dépendants du laser de pompe	Faisceau elliptique, astigmatique et très divergent	Faisceau elliptique, astigmatique et très divergent	Faisceau gaussien	Faisceau gaussien	Faisceau gaussien
<b>Pompage</b>	Optique	Electrique (ou optique)	Electrique	Optique (électrique)	Optique	Optique
<b>Refroidissement</b>	Thermalisation du cristal	Thermoélectrique ou cryogénique	Thermoélectrique (impulsionnel) ou cryogénique (CW)	—	—	Thermoélectrique ou cryogénique pour améliorer les performances

Tableau 1.4.1 : Caractéristiques des sources en bande II. Données collectées dans [1] et [2].

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] I. T. Sorokina, K. L. Vodopyanov, *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources*, Springer Berlin/Heidelberg, **2003**.
- [2] A. Godard, "Infrared (2-12  $\mu\text{m}$ ) solid-state laser sources: a review", *Comptes Rendus Physique*, 8 (10), **2007**, p. 1100.
- [3] H. Ishizuki, T. Taira, "High-energy quasi-phase-matched optical parametric oscillation in a periodically poled  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  device with a 5 mm $\times$ 5 mm aperture", *Opt. Lett.*, 30 (21), **2005**, p. 2918.
- [4] C. McGowan, D. T. Reid, Z. E. Penman, M. Ebrahimzadeh, W. Sibbett, D. H. Jundt, "Femtosecond optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate", *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 15 (2), **1998**, p. 694.
- [5] D. T. Reid, G. T. Kennedy, A. Miller, W. Sibbet, M. Ebrahimzadeh, "Widely tunable, near- to mid-infrared femtosecond and picosecond optical parametric oscillators using periodically poled  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{RbTiOAsO}_4$ ", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 4 (2), **1998**, p. 238.
- [6] M. Ebrahimzadeh, P. J. Phillips, S. Das, "Low-threshold mid-infrared optical parametric oscillation in periodically poled  $\text{LiNbO}_3$  synchronously pumped by a Ti:sapphire laser", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 72 (7), **2001**, p. 793.
- [7] W. R. Bosenberg, A. Drobshoff, J. I. Alexander, L. E. Myers, R. L. Byer, "93% pump depletion, 3.5-W continuous-wave, singly resonant optical parametric oscillator", *Opt. Lett.*, 21 (17), **1996**, p. 1336.
- [8] M. Peltz, U. Bäder, A. Borsutzky, R. Wallenstein, J. Hellström, H. Karlsson, V. Pasiskevicius, F. Laurell, "Optical parametric oscillators for high pulse energy and high average power operation based on large aperture periodically poled KTP and RTA", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 73 (7), **2001**, p. 663.
- [9] I. Lindsay, D. Stothard, C. Rae, M. Dunn, "Continuous-wave, pump-enhanced optical parametric oscillator based on periodically-poled  $\text{RbTiOAsO}_4$ ", *Opt. Express*, 11 (2), **2003**, p. 134.
- [10] S. Marzenell, R. Beigang, R. Wallenstein, "Synchronously pumped femtosecond optical parametric oscillator based on  $\text{AgGaSe}_2$  tunable from 2  $\mu\text{m}$  to 8  $\mu\text{m}$ ", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 69 (5), **1999**, p. 423.
- [11] K. L. Vodopyanov, O. Levi, P. S. Kuo, T. J. Pinguet, J. S. Harris, M. M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, E. Lallier, "Optical parametric oscillation in quasi-phase-matched GaAs", *Opt. Lett.*, 29 (16), **2004**, p. 1912.
- [12] K. L. Vodopyanov, F. Ganikhanov, J. P. Maffetone, I. Zwieback, W. Ruderman, " $\text{ZnGeP}_2$  optical parametric oscillator with 3.8-12.4- $\mu\text{m}$  tunability", *Opt. Lett.*, 25 (11), **2000**, p. 841.
- [13] A. Berrou, J.-M. Melkonian, M. Raybaut, A. Godard, E. Rosencher, M. Lefebvre, "Specific architectures for optical parametric oscillators", *Comptes Rendus Physique*, 8 (10), **2007**, p. 1162.
- [14] R. Teissier, P. Christol, A. Joullié, "Nouveaux lasers à semiconducteurs pour l'infrarouge moyen", *Image de la physique*, **2005**, p. 179.
- [15] M. Tacke, "New developments and applications of tunable IR lead salt lasers", *Infrared Physics & Technology*, 36 (1), **1995**, p. 447.
- [16] A. Joullié, P. Christol, "GaSb-based mid-infrared 2-5  $\mu\text{m}$  laser diodes", *Comptes Rendus Physique*, 4 (6), **2003**, p. 621.

- [17] W. W. Bewley, C. L. Canedy, M. Kim, C. S. Kim, J. A. Nolde, J. R. Lindle, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, "Interband cascade laser operating to 269 K at  $\lambda=4.05\ \mu\text{m}$ ", *Electronics Letters*, 43 (5), **2007**, p. 283.
- [18] C. Sirtori, J. Nagle, "Quantum Cascade Lasers: the quantum technology for semiconductor lasers in the mid-far-infrared", *Comptes Rendus Physique*, 4 (6), **2003**, p. 639.
- [19] J. S. Yu, S. Slivken, A. Evans, L. Doris, M. Razeghi, "High-power continuous-wave operation of a  $6\ \mu\text{m}$  quantum-cascade laser at room temperature", *Applied Physics Letters*, 83 (13), **2003**, p. 2503.
- [20] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals*, Wiley-Interscience, New York, **1968**.
- [21] I. T. Sorokina, "Cr<sup>2+</sup>-doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics", *Optical Materials*, 26 (4), **2004**, p. 395.
- [22] S. B. Mirov, V. V. Fedorov, I. S. Moskalev, D. V. Martyshkin, "Recent progress in transition-metal-doped II-VI mid-IR lasers", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 13 (3), **2007**, p. 810.
- [23] U. Demirbas, A. Sennaroglu, "Intracavity-pumped Cr<sup>2+</sup>:ZnSe laser with ultrabroad tuning range between 1880 and 3100 nm", *Opt. Lett.*, 31 (15), **2006**, p. 2293.
- [24] G. J. Wagner, T. J. Carrig, "Power scaling of Cr<sup>2+</sup>: ZnSe lasers" in *Advanced Solid-State Lasers, Proceedings*, Vol. 50 (Ed: C. Marshall), Optical Soc America, Washington **2001**, 506.
- [25] A. Zakel, G. J. Wagner, A. C. Sullivan, J. F. Wenzel, W. J. Alford, T. J. Carrig, "High-Brightness, Rapidly-Tunable Cr:ZnSe Lasers", *Advanced Solid-State Photonics, Technical Digest (Optical Society of America)*, **2005**, p. paper MD2.
- [26] V. V. Fedorov, S. B. Mirov, A. Gallian, D. V. Badikov, M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Y. P. Podmar'kov, V. A. Akimov, A. A. Voronov, "3.77-5.05- $\mu\text{m}$  tunable solid-state lasers based on Fe<sup>2+</sup>-doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 42 (9-10), **2006**, p. 907.
- [27] N. P. Barnes, R. E. Allen, "Room Temperature Dy:YLF Laser Operation at  $4.34\ \mu\text{m}$ ", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 27 (2), **1991**, p. 277.
- [28] M. C. Nostrand, R. H. Page, S. A. Payne, W. F. Krupke, P. G. Schunemann, "Room-temperature laser action at  $4.3 - 4.4\ \mu\text{m}$  in CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>", *Opt. Lett.*, 24 (17), **1999**, p. 1215.
- [29] M. C. Nostrand, R. H. Page, S. A. Payne, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, "Optical properties of Dy<sup>3+</sup>- and Nd<sup>3+</sup>-doped KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>", *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 18 (3), **2001**, p. 264.
- [30] A. G. Okhrimchuk, L. N. Butvina, E. M. Dianov, I. A. Shestakova, N. V. Lichkova, V. N. Zagorodnev, A. V. Shestakov, "The  $5.5\ \mu\text{m}$ -wavelength oscillation in the Dy<sup>3+</sup>:RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> crystal at room temperature", presented at *International Conference on Lasers, Applications, and Technologies 2007: Advanced Lasers and Systems*, Minsk, Belarus, **2007**.
- [31] S. R. Bowman, B. J. Feldman, J. Ganem, A. W. Kueny, "Infrared Laser characteristics of Praseodymium-doped Lanthanum Trichloride", *IEEE J. Quantum Electron.*, 30 (12), **1994**, p. 2925.
- [32] N. W. Jenkins, S. R. Bowman, S. O'Connor, S. K. Searles, J. Ganem, "Spectroscopic characterization of Er-doped KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> laser crystals", *Optical Materials*, 22 (4), **2003**, p. 311.

- [33] A. Ferrier, M. Velazquez, J. L. Doualan, R. Moncorge, "Energy level structure and excited-state absorption properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ", *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.*, 24, **2007**, p. 2526.
- [34] S. R. Bowman, S. K. Searles, N. W. Jenkins, S. B. Qadri, E. F. Skelton, J. Ganem, "Diode pumped room temperature  $4.6\ \mu\text{m}$  erbium laser", *Technical Digest ASSL*, **2001**, p. MC1.
- [35] L. Nagli, O. Gayer, A. Katzir, "Optical properties of Pr ions in silver halide crystals in the middle infrared spectral range", *Optical Materials*, 28 (1-2), **2006**, p. 147.
- [36] O. Gayer, I. Shafir, A. Nause, L. Nagli, A. Katzir, "Rare earth doped silver halide crystals: a new candidate for mid-IR solid state lasers & fiber lasers and amplifiers", **2007**.
- [37] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Schuurmans, "On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for  $4f\text{--}4f$  transitions in rare-earth ions", *The Journal of Chemical Physics*, 78 (9), **1983**, p. 5317.
- [38] J. L. Adam, "Lanthanides in non-oxide glasses", *Chemical Reviews*, 102 (6), **2002**, p. 2461.
- [39] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, F. C. G. Gandra, "Time-resolved thermal lens measurements of thermo-optical properties of fluoride glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257, **1999**, p. 337.
- [40] D. Szebesta, S. T. Davey, J. R. Williams, M. W. Moore, "OH Absorption in the Low-Loss Window of ZBLAN(P) Glass Fiber", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 161, **1993**, p. 18.
- [41] M. Saad, J. S. Tasse, "Fluoride glasses draw fiber into the mid-infrared", *Laser Focus World*, 43 (5), **2007**, p. 105.
- [42] V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles, P. Houizot, J. L. Adam, J. L. Doualan, R. Moncorgé, F. Smektala, G. Gadret, S. Pitois, G. Canat, " $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{GeGaSbS}$  glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy", *Optical Materials*, **2008**, p., doi:10.1016/j.optmat.2008.01.005.
- [43] H. Tobben, "Room-Temperature CW Fiber Laser at  $3.5\ \mu\text{m}$  in  $\text{Er}^{3+}$ -doped ZBLAN Glass", *Electronics Letters*, 28 (14), **1992**, p. 1361.
- [44] C. Carbonnier, H. Tobben, U. B. Unrau, "Room temperature CW fibre laser at  $3.22\ \mu\text{m}$ ", *Electronics Letters*, 34 (9), **1998**, p. 893.
- [45] J. Schneider, "Fluoride Fiber Laser operating at  $3,9\ \mu\text{m}$ ", *Electronics Letters*, 31 (15), **1995**, p. 1250.
- [46] I. D. Aggarwal, J. S. Sanghera, "Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 4 (3), **2002**, p. 665.
- [47] L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, "Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 37 (9), **2001**, p. 1127.
- [48] B. Cole, L. B. Shaw, P. C. Pureza, R. Mossadegh, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, "Rare-earth doped selenide glasses and fibers for active applications in the near and mid-IR", *Journal of Non-Crystalline Solids* | *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257, **1999**, p. 253.
- [49] B. Cole, L. B. Shaw, P. C. Pureza, R. Miklos, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, "Core/clad selenide glass fiber doped with  $\text{Pr}^{3+}$  for active mid-IR applications", *Journal of Materials Science Letters*, 20 (5), **2001**, p. 465.

- [50] T. Schweizer, D. W. Hewak, B. N. Samson, D. N. Payne, "Spectroscopy of potential mid-infrared laser transitions in gallium lanthanum sulfide glass", *Journal of Luminescence*, 72-74, **1997**, p. 419.
- [51] T. Schweizer, D. W. Hewak, B. N. Samson, D. N. Payne, "Spectroscopic data of the 1.8-, 2.9-, and 4.3- $\mu\text{m}$  transitions in dysprosium-doped gallium lanthanum sulfide glass", *Optics Letters*, 21 (19), **1996**, p. 1594.
- [52] Y. B. Shin, J. Heo, "Mid-infrared emissions and energy transfer in Ge-Ga-S glasses doped with  $\text{Dy}^{3+}$ ", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 257, **1999**, p. 260.
- [53] J. Heo, "Optical characteristics of rare-earth doped sulfide glasses", *Journal of Materials Science Letters*, 14 (14), **1995**, p. 1014.
- [54] J. Heo, W. Y. Cho, W. J. Chung, "Sensitizing effect of  $\text{Tm}^{3+}$  on 2.9  $\mu\text{m}$  emission from  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{5}\text{S}_{70}$  glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 212 (2-3), **1997**, p. 151.
- [55] J. Heo, Y. B. Shin, "Absorption and mid-infrared emission spectroscopy of  $\text{Dy}^{3+}$  in Ge-As(or Ga)-S glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, **1996**, p. 162.
- [56] C. C. Ye, D. W. Hewak, M. Hempstead, B. N. Samson, D. N. Payne, "Spectral properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped gallium lanthanum sulphide glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 208 (1-2), **1996**, p. 56.
- [57] T. Schweizer, D. J. Brady, D. W. Hewak, "Fabrication and spectroscopy of erbium doped gallium lanthanum sulfide glass fibers for mid-infrared laser applications", *Optics Express*, 1 (4), **1997**, p. 102.
- [58] D. J. Coleman, P. Golding, T. A. King, S. D. Jackson, "Spectroscopic and energy-transfer parameters for  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ -codoped GeGaS glasses", *Journal of the Optical Society of America B*, 19 (9), **2002**, p. 1982.
- [59] T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak, D. N. Payne, "Infrared emission and ion-ion interactions in thulium- and terbium-doped gallium lanthanum sulfide glass", *Journal of the Optical Society of America B*, 16 (2), **1999**, p. 308.
- [60] M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, S. V. Smetanin, E. B. Kryukova, Y. N. Pyrkov, B. I. Galagan, "Chalcogenide glasses doped with Tb, Dy and Pr ions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326, **2003**, p. 301, 10.1016/s0022-3093(03)00417-4|issn 0022-3093.
- [61] T. Schweizer, B. N. Samson, J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak, D. N. Payne, "Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass", *Infrared Physics & Technology*, 40 (4), **1999**, p. 329.



# CHAPITRE 2

## LES VERRES DE CHALCOGENURES

<b>2.1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>23</b>
2.1.1	L'état vitreux .....	23
2.1.2	Les grandes familles de verres pour l'optique.....	24
2.1.2.1	Les verres d'oxydes.....	25
2.1.2.2	Les verres d'halogénures.....	25
2.1.2.3	Les verres de chalcogénures.....	26
<b>2.2</b>	<b>VERRES GE GASBX (X = S, Se) DOPES TERRES RARES.....</b>	<b>26</b>
2.2.1	Matrices vitreuses.....	26
2.2.2	Terres rares.....	28
<b>2.3</b>	<b>SYNTHESE DES VERRES DE CHALCOGENURES.....</b>	<b>29</b>
2.3.1	Préparation du tube réactionnel et traitement thermique .....	29
2.3.2	Sources de pollution et purifications .....	30
2.3.2.1	Le soufre.....	31
2.3.2.2	Les terres rares .....	32
<b>2.4</b>	<b>PROPRIETES THERMOMECHANQUES .....</b>	<b>35</b>
2.4.1	Température de transition vitreuse.....	35
2.4.2	Coefficient de dilatation.....	35
2.4.3	Viscosité.....	36
<b>2.5</b>	<b>MISE EN FORME .....</b>	<b>37</b>
2.5.1	Principe du fibrage.....	37
2.5.2	Élaboration de fibres à saut d'indice.....	39
2.5.2.1	Réalisation du tube de gaine.....	40
2.5.2.2	Étirage de la baguette de cœur .....	41
2.5.2.3	Fibrage de la préforme à structure cœur/gaine.....	42
2.5.3	Optimisation des paramètres de mise en forme .....	43
2.5.3.1	Baguette de cœur.....	43
2.5.3.2	Tube de gaine.....	45
<b>2.6</b>	<b>PROPRIETES OPTIQUES.....</b>	<b>50</b>
2.6.1	Transmission optique.....	50
2.6.2	Généralités sur les fibres optiques.....	51
2.6.2.1	Propagation dans les fibres .....	51
2.6.2.2	Origine des pertes optiques.....	53
2.6.3	Fibres de chalcogénures dopées terres rares .....	55
2.6.3.1	Fibres de sulfures dopées erbium .....	55
2.6.3.2	Fibres de sulfures et de séléniures dopées dysprosium.....	58
<b>2.7</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>60</b>





## 2.1 INTRODUCTION

Le verre, probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité, fait partie de notre vie quotidienne depuis des siècles. Ses applications innombrables sont en perpétuelle évolution. Aux yeux du grand public, le verre sert à la fabrication d'objets ménagers, d'emballages ou de vitrages. Aujourd'hui pourtant, il est devenu dans le domaine de l'optique un matériau à très forte valeur ajoutée (lentilles, guides d'ondes, fibres lasers).

La formation de verre n'est pas un phénomène fréquent, cependant elle intervient pour des classes de matériaux diverses. Les grandes familles de verres sont les oxydes, les halogénures, les chalcogénures, les verres organiques et les verres métalliques.

### 2.1.1 L'état vitreux

Le verre est défini par Zarzycki [1] comme "un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". Ce solide non cristallin est obtenu par figeage d'un liquide surfondu. De ce fait, la structure d'un verre est désordonnée et dépourvue d'ordre à longue distance. On peut cependant voir le verre comme un "réseau" tridimensionnel, semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. D'un point de vue thermodynamique, le verre est un solide hors équilibre pouvant tendre vers un état d'équilibre stable par cristallisation si suffisamment d'énergie lui est fournie. Ce changement d'état réversible se produit généralement lorsqu'on élève la température et, s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques (volume, enthalpie, indice de réfraction ou encore conductivités thermique et électrique).

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Au cours de ce refroidissement, la viscosité du liquide s'accroît progressivement jusqu'à solidification totale. Pour comprendre ce processus et définir le phénomène de transition vitreuse, nous pouvons suivre l'évolution du volume spécifique d'un liquide avec la diminution de température (Figure 2.1.1) :

- Pour des températures inférieures à la température de fusion  $T_f$ , l'état thermodynamique le plus stable correspond à l'état cristallisé (enthalpie la plus faible possible) : à  $T_f$ , le liquide cristallise. On observe alors une variation brutale du volume  $V$  et un changement de pente  $dV/dT$  puisque la chaleur spécifique du solide est plus faible que celle du liquide).

- Si le refroidissement du liquide est très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et, à  $T_f$ , on obtient un liquide surfondu. En dessous de  $T_f$ , la viscosité du liquide augmente rapidement et lorsqu'elle atteint  $10^{13}$  poises, on observe une diminution significative de la pente  $dV/dT$  (elle devient proche de celle du solide cristallisé). La température à laquelle se produit ce changement correspond à la température de transition vitreuse,  $T_g$ . La transition vitreuse pour un liquide donné, contrairement à un véritable changement d'état, ne se produit pas à une température immuable mais varie selon la vitesse de refroidissement (ou de chauffage) dans un domaine de température qu'on appelle "zone de transition vitreuse". Ce phénomène de

transition vitreuse est extrêmement important sur le plan pratique car au-dessus de  $T_g$  le verre solide devient visqueux et peut être mis en forme.

Au delà de  $T_g$ , la mobilité des atomes est telle, l'apport d'énergie peut alors entraîner la formation d'un réseau ordonné : le verre cristallise. Plus l'écart entre les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de cristallisation  $T_c$  est élevé, plus on considère le verre stable face à la cristallisation.

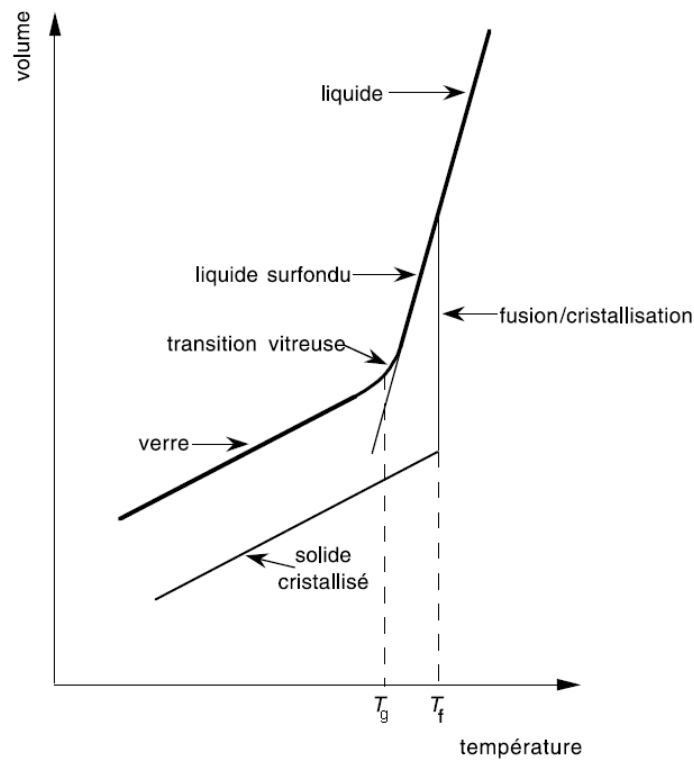


Figure 2.1.1 : Variations thermiques du volume  $V$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide [2].

### 2.1.2 Les grandes familles de verres pour l'optique

Parmi les substances inorganiques vitrifiables, on distingue trois grandes familles de verres pour l'optique : les oxydes, les halogénures et les chalcogénures.

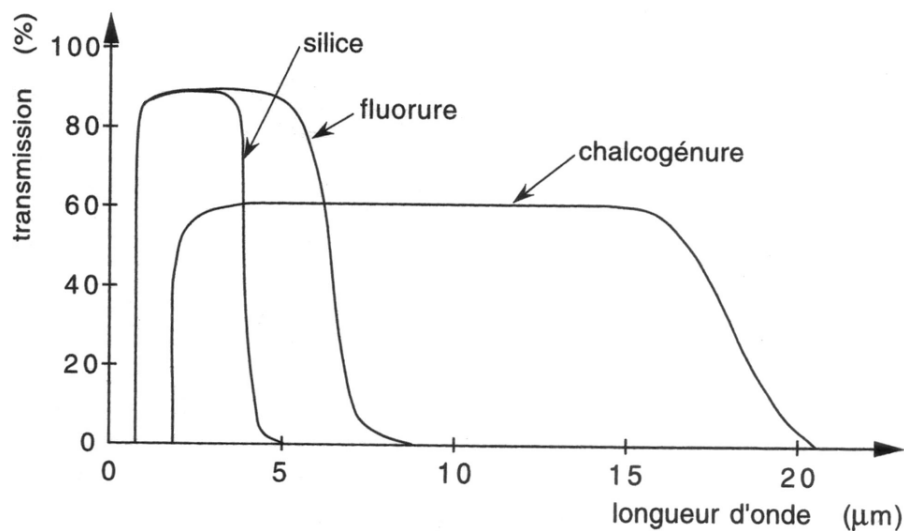


Figure 2.1.2 : Domaines de transmission des différentes familles de verres.

#### 2.1.2.1 Les verres d'oxydes

Les oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes. Ces verres constituent la plus grande famille de verres industriels. Ils se caractérisent par d'excellentes propriétés thermomécaniques et une bonne durabilité chimique. Les verres sodocalciques ( $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ ) sont les plus répandus puisqu'ils servent à la fabrication de bouteilles et de vitrages. Dans le domaine de l'optique, on utilise les verres de silice pour leur très grande pureté et leur bonne tenue aux températures élevées. Ils présentent cependant un domaine de transparence limité dans l'infrarouge ne s'étendant que jusqu'à 3 μm (Figure 2.1.2).

#### 2.1.2.2 Les verres d'halogénures

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode, les énergies de vibration moléculaires des réseaux vitreux sont réduites et la transparence dans l'infrarouge est étendue (Figure 2.1.2). Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Toutefois, leurs applications sont limitées par leur hygroscopie et leur tendance à la dévitrification. Les verres de fluorures utilisant le fluorure de zirconium  $\text{ZrF}_4$  comme formateur de réseau ont été décrits pour la première fois en 1975 par Poulain *et al.* [3]. De cette famille de verre est issu le verre ZBLAN ( $53 \text{ ZrF}_4 - 20 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3 - 20 \text{ NaF}$ ) qui aujourd'hui, est le fluorure le plus largement utilisé en optique.

### 2.1.2.3 Les verres de chalcogénures

Les éléments du groupe VIa ( $S^1$ ,  $Se^1$ , Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IIIa (Ga, In), IVa (Ge, Si), Va (Sb, As) ou VIIa (F, Cl, Br ou I). La découverte de ces verres, appelés "verres de chalcogénures", date du début des années 1950 [4-8]. Ces matériaux stables chimiquement, se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge : certaines compositions transmettent jusqu'à 20  $\mu m$ . Leur faible transparence dans le visible est à l'origine de la couleur rouge des verres de sulfures et de la couleur noire des verres de séléniures et de tellures (Figure 2.1.3).

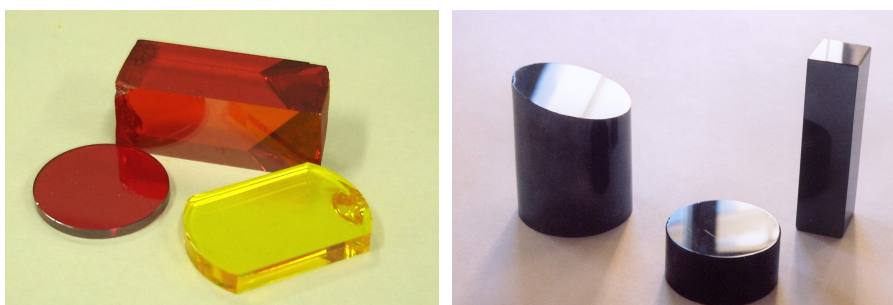


Figure 2.1.3 : Verres de sulfures (à gauche) et séléniures (à droite).

La transparence exceptionnelle dans l'infrarouge des verres de chalcogénures explique leur utilisation en optique passive : réalisation de lentilles pour caméras infrarouge [9], de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [10, 11] ou de capteurs infrarouges [12].

Contrairement aux verres "ioniques" des deux précédentes familles, les verres de chalcogénures possèdent des liaisons chimiques à caractère covalent. Leurs indices de réfraction linéaires sont élevées ( $n > 2$ , alors que  $n(SiO_2) = 1,46$ ) et leurs énergies de phonons faibles (cf. Chapitre 1). Ces caractéristiques, propices à la luminescence des ions de terres rares dans le moyen infrarouge, rendent les verres de chalcogénures intéressants pour l'amplification laser dans ce domaine de longueur d'onde [13, 14]. Grâce à leurs indices de réfraction non linéaires très élevés (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures sont susceptibles de trouver de nombreuses applications en optique non linéaire [15].

## 2.2 VERRES GeGaSbX (X = S, Se) DOPES TERRES RARES

### 2.2.1 Matrices vitreuses

Les domaines vitreux des systèmes Ge-Ga-S [16, 17] et Ge-Sb-Se [18] sont connus depuis plusieurs dizaines d'années. Les systèmes quaternaires Ge-Ga-Sb-X (X = S, Se) ont commencé à être développés à la fin des années 1990 dans l'équipe Verres & Céramiques. Ainsi, les compositions vitreuses du système Ge-Ga-S ont été stabilisées vis-à-vis de la cristallisation par ajout d'antimoine [19]. L'étude du système Ge-Ga-Sb-Se [20] a

---

<sup>1</sup> Le soufre et le sélénium vitrifient seuls.

permis de mettre en évidence l'existence de compositions stables pour des teneurs en gallium n'excédant pas 5 %. Les domaines vitreux des systèmes Ge-Ga-Sb-S (avec 10% de Sb) et Ge-Ga-Sb-Se (avec 5 % de Ga) sont représentés Figure 2.2.1.

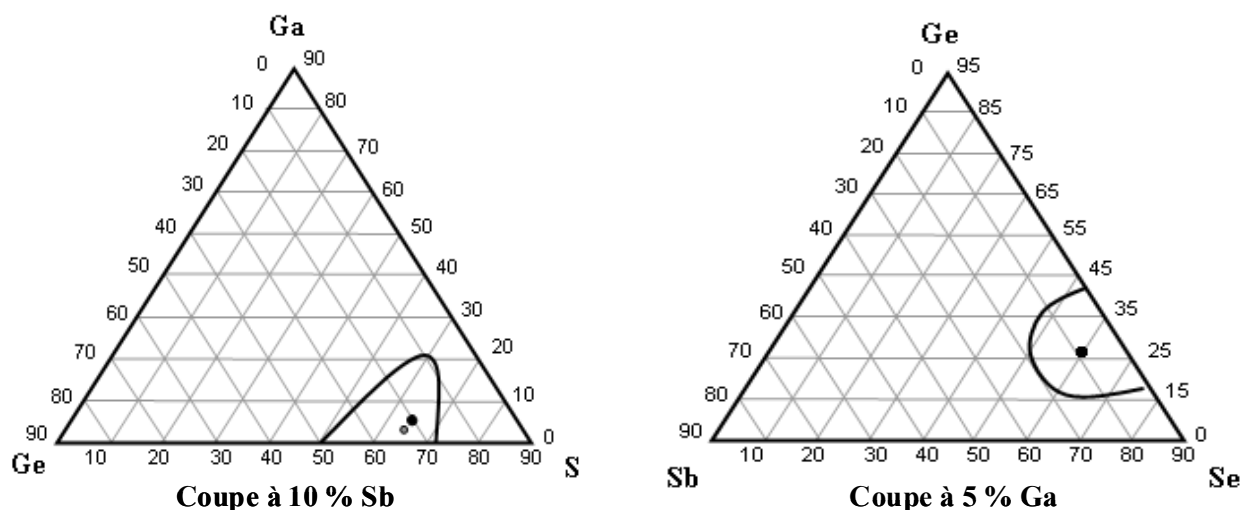


Figure 2.2.1 : Domaines vitreux des systèmes Ge-Ga-Sb-S (à gauche) et Ge-Ga-Sb-Se (à droite).

Parmi les composés cristallisés, il est bien connu que les thiogallates présentent des caractéristiques tout à fait favorables pour la fluorescence des terres rares (cf. chapitre 1). Ces propriétés ont été largement étudiées dans le cas des composés de formules  $\text{MGe}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  ou  $\text{Ba}$ ) par exemple [21]. Le gallium s'insère dans des tétraèdres liés par les sommets pour former des feuillettes (ou un réseau tridimensionnel pour le composé  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ ). Dans le cas propice du composé  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ , par le jeu d'une double substitution des cations divalents pour assurer la compensation de charge, la terre rare peut alors occuper un seul type de site de coordinence 8. Dans le cas des verres, la présence de gallium dans le verre facilite l'incorporation et la dispersion des terres rares (TR) [22-24]. En effet, dans la matrice vitreuse, les ions de terres rares semblent s'entourer de 6 ou 7 atomes de soufre [25-27] et s'incorporer dans des sites proches des atomes de gallium ( $\text{Ga-S(Se)-TR}$ ) pour contrebalancer la charge partielle négative des entités tétraédriques  $[\text{GaS(Se)}_4]$  [28]. Notons que l'étude réalisée par Bigot *et al.* [29] sur les verres de sulfures dopés erbium tend à démontrer que l'ion  $\text{TR}^{3+}$  occupe un seul type de site dans la matrice vitreuse.

Nous pouvons peut-être rapprocher le rôle du gallium dans une matrice à base de  $\text{GeS}_2$  à celui de l'aluminium lorsqu'il est introduit en faible concentration dans une matrice silice pour faciliter l'incorporation des terres rares. Même si la nature iono-covalente des liaisons et le champ cristallin autour de la terre rare ne sont pas équivalents pour ces deux matrices, l'appartenance de ces deux éléments à la même colonne chimique peut permettre une certaine analogie. L'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  est connu pour se substituer au silicium en modifiant localement la structure tétraédrique et la densité de charge pour former des entités  $[\text{AlO}_4]^-$ . L'ajout de cet élément permet d'insérer plus de terres rares dans le verre tout en limitant la formation d'agrégats [30].

Dans le système quaternaire Ge-Ga-Sb-S, notre choix s'est porté sur la composition  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (2S2G) qui permet à la fois une bonne solubilisation des terres rares (de 500 à 10000 ppm en masse) et une mise en forme par fibrage aisée. Au sein de ce diagramme quaternaire, nous avons également sélectionné la composition  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (2S2G-gaine) afin de réaliser des fibres à saut d'indice ( $\Delta n(2\text{S2G}/2\text{S2G-gaine}) = 5.10^{-3}$ ) [31, 32].

Les transitions radiatives des ions de terres rares dans le moyen IR sont d'autant plus efficaces que les énergies de phonons de la matrice hôte sont faibles. Les verres du système Ge-Ga-Sb-Se sont donc intéressants puisqu'ils possèdent des énergies de phonons plus basses que les verres de sulfures et permettent d'étendre la fenêtre de transmission plus loin dans l'infrarouge. Dans ce système, nous avons sélectionné la composition  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$  (2S2G-Se) car elle peut être mise en forme par fibrage [33].

### 2.2.2 Terres rares

Parmi les différentes terres rares pouvant présenter un intérêt dans le moyen IR (Pr, Tb, Dy, Ho, Er ou Tm), nous avons sélectionné les ions erbium et dysprosium. Le critère qui a motivé notre choix est l'existence de transitions radiatives ayant conduit à la démonstration d'un effet laser dans le moyen IR pour chacun de ces deux ions.

Effectivement, nous avons vu au chapitre 1 qu'un laser opérant à  $4,5 \mu\text{m}$  a été obtenu avec le cristal de chlorure  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  dopé  $\text{Er}^{3+}$ . De même, l'effet laser à  $4,3 \mu\text{m}$  a pu être démontré dans les cristaux de fluorure  $\text{LiYF}_4$  et de sulfure  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  dopés  $\text{Dy}^{3+}$ .

La Figure 2.2.2 montre les niveaux d'énergie des ions erbium et dysprosium en matrice sulfure et les schémas de pompage considérés pour l'obtention d'émissions laser.

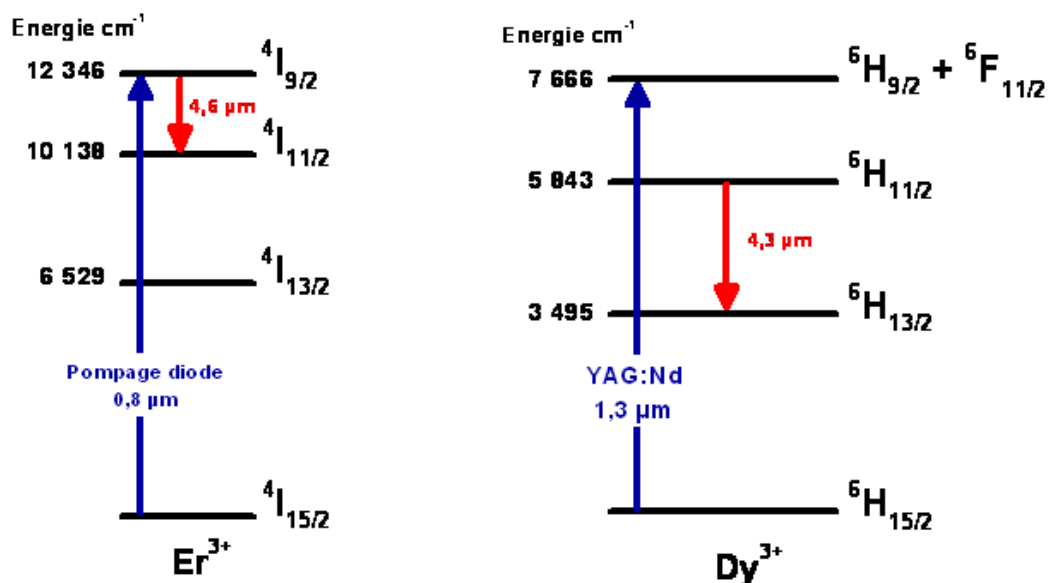


Figure 2.2.2 : Diagrammes d'énergie des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Dy}^{3+}$ .

Les verres de sélénures n'étant pas transparents à 800 nm (cf. § 2.6.1), seul le dysprosium convient pour le dopage des verres 2S2G-Se.

## 2.3 SYNTHÈSE DES VERRES DE CHALCOGENURES

### 2.3.1 Préparation du tube réactionnel et traitement thermique

À l'état liquide, les chalcogènes présentent une tension de vapeur très importante : à 170 °C, la tension de vapeur du sélénium est de  $10^{-4}$  mbar ; pour le soufre, cette valeur est atteinte dès 57 °C. De plus, afin d'éviter les contaminations par l'oxygène, les verres de chalcogénures sont généralement synthétisés sous vide dans un tube en silice scellé. La Figure 2.3.1 présente le montage utilisé pour la préparation des verres du système Ge-Ga-Sb-S : il est composé d'une pompe à vide ( $10^{-5}$  mbar), d'un piège refroidi à l'azote liquide et d'un montage en silice. L'utilisation du piège refroidi permet de protéger la pompe et d'éviter les rejets de vapeurs provenant des différents éléments dans l'atmosphère. Il permet également d'éviter la pollution des éléments de synthèse par les vapeurs d'huile de la pompe.

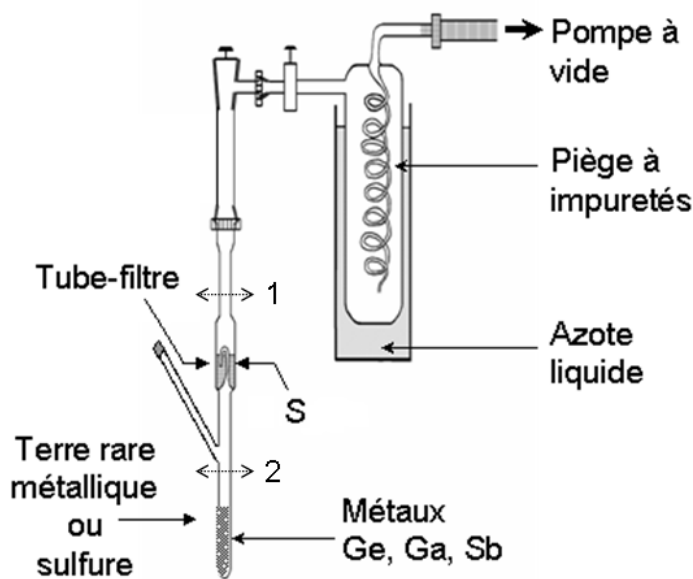


Figure 2.3.1 : Montage expérimental de préparation des verres du système Ge-Ga-Sb-S.

Pour les verres de sulfures, le soufre est introduit dans le filtre du montage en silice et les autres éléments (germanium, gallium, antimoine et éventuellement terres rares sous forme métallique ou de sulfures) sont insérés dans le tube réactionnel. Le montage est scellé sous vide (au niveau de la flèche 1) et placé dans un four possédant deux zones de chauffe. Le soufre est évaporé à 350 °C et se condense dans la zone froide avec les autres éléments. Cette étape permet de s'affranchir des résidus de carbone et de silice encore présents dans le soufre (cf. § 2.3.2). Tous les éléments constitutifs du verre étant réunis dans le tube réactionnel, celui-ci est scellé sous le filtre (flèche 2).



Pour la synthèse des verres de sélénures où nous avons limité les étapes de purification, le montage en silice est plus simple que celui présenté Figure 2.3.1. Dans ce cas, il s'agit d'un simple tube de silice à l'intérieur duquel sont placés les différents éléments nécessaires à la synthèse du verre.

Une fois prêt, les tubes réactionnels sont introduits dans un four basculant. Le mélange est fondu et maintenu à 900 °C pendant 12h pour permettre une bonne réaction entre les éléments et une bonne homogénéisation du liquide. La température du four est ensuite réduite à 700 °C en deux heures afin de diminuer la pression de vapeur au-dessus du bain fondu et de faciliter la trempe. Pour éviter la cristallisation, les verres sont trempés à l'eau, ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 100 °C.s<sup>-1</sup>.

La trempe provoque des tensions mécaniques à l'intérieur des verres. Un recuit de quelques heures autour de la température de transition vitreuse ( $\sim T_g - 5$  °C) va permettre de diminuer ces contraintes. Le recuit se fait donc à 295 °C pour le verre au soufre et à 280 °C pour le verre au sélénium. Avant de procéder à la mise en forme (découpe ou fibrage), on laisse refroidir lentement les barreaux de verres obtenus jusqu'à température ambiante.

### 2.3.2 Sources de pollution et purifications

Les verres utilisés en optique sont très sensibles à la présence d'impuretés et nécessitent une synthèse particulièrement méticuleuse. La synthèse des verres de chalcogénures doit donc être réalisée en atmosphère exempte d'oxygène et d'eau. La présence d'impuretés dans les précurseurs de synthèse peut gêner la vitrification et surtout altérer la transmission des échantillons (par diffusion ou absorption) dans leur fenêtre de transparence.

Pour la préparation de nos échantillons, à l'exception de la terre rare, nous avons donc utilisé des produits commerciaux de grande pureté :

- 99,999 % pour les chalcogènes et les métaux,
- 99,9 % pour les terres rares.

Malgré ces précautions, les spectres de transmission des verres synthétisés sans purification supplémentaire présentent des bandes d'absorption parasites (Tableau 2.3.1) [34, 35].

Impureté	O-H	S-H	CO <sub>2</sub>	Se-H	C-S	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Ga-O	Se-O	Ge-O
Position $\lambda$	2,9	4,0	4,31	4,5-4,9	4,94	6,65	6,3	9,1	10,4	11,4
( $\mu\text{m}$ )	1,9	3,7	4,33	4,1					13,9	10,7
		3,1	15	3,5						
		2,5		2,3						

**Tableau 2.3.1 : Position des principales bandes d'absorption parasites dans les verres de chalcogénures étudiés.**

Dans ce travail, nous avons concentré nos efforts sur la purification des verres de sulfures. En ce qui concerne la purification des verres de séléniures, on pourra se reporter aux travaux de thèse de Marie-Laure Anne [36].

### 2.3.2.1 Le soufre

Pour les verres à base de soufre, les bandes d'absorption parasites les plus importantes sont liées à la présence d'oxygène, d'hydrogène et de carbone (O-H, S-H, CO<sub>2</sub> et C-S). Ces pollutions proviennent essentiellement du soufre commercial [37] qui, malgré une pureté annoncée à 99,999 %, contient encore des traces d'humidité et de plusieurs composés carbonés [38] nuisibles à la qualité optique des verres de chalcogénures. Pour parvenir à en diminuer la quantité, avant d'être introduit dans le montage de synthèse, le soufre doit subir une étape de purification préliminaire.

La purification du soufre commercial commence par une fusion suivie d'une ébullition à 125 °C sous vide dynamique secondaire pendant 24h (Figure 2.3.2) : le reflux du soufre le long de la colonne de Vigreux permet d'éliminer les impuretés volatiles (eau et anhydride sulfureux). En créant un gradient thermique entre le réservoir 1 (à 170 °C) et le réservoir 2 (à 110 °C), le soufre est distillé dynamiquement et les impuretés les moins volatiles (carbone et traces de métaux) sont éliminées. Le soufre ainsi purifié est maintenu sous vide dans une ampoule de silice et le prélèvement de la quantité de soufre nécessaire à la synthèse d'un lot de verre est effectué en boîte sèche. L'ouverture de l'ampoule est à l'origine de la contamination du soufre par des particules de silice : le passage du soufre au travers du filtre présenté Figure 2.3.1 permet de s'en débarrasser. Avant de sceller le montage et de déplacer le soufre du filtre de silice vers les autres éléments (Ge, Ga, Sb, TR), il est porté une dernière fois à ébullition sous vide dynamique pour diminuer encore sensiblement son taux d'humidité.

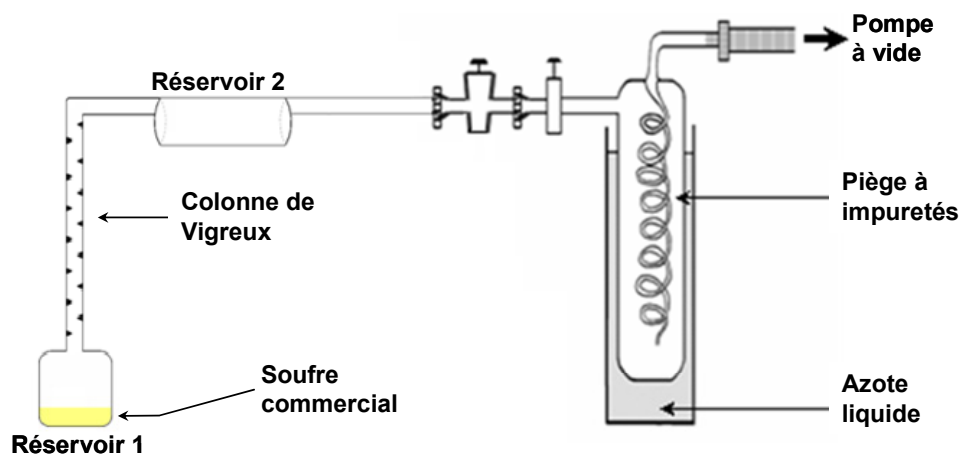


Figure 2.3.2 : Montage expérimental de purification du soufre commercial.

L'efficacité de la purification peut-être évaluée par la détermination du taux d'hydrogène via l'intensité de la bande d'absorption due au groupement S-H. La concentration massique en groupement S-H (notée [S-H])

est reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$  (exprimé en  $m^{-1}$  ou en dB/m) par la loi de Beer-Lambert. La technique consiste donc à enregistrer le spectre de transmission d'un échantillon massif d'épaisseur  $l$  (en m) connue dans le domaine de longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption considérée. Après soustraction du fond continu, les équations (2.1) et (2.2) permettent de calculer les valeurs de coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\alpha_{m^{-1}}(\lambda) = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

$$\alpha_{dB/m}(\lambda) = \alpha_{m^{-1}} \times \frac{10}{\ln(10)} \quad (2.2)$$

Où  $I_0$  représente l'intensité du faisceau lumineux incident et  $I$  l'intensité transmise. La concentration massique en groupement S-H est ensuite calculée à partir de la relation suivante :

$$[S - H] = \frac{\alpha_{dB/m}(\lambda)}{\varepsilon_{dB/m/ppm}(\lambda)} \quad (2.3)$$

Où  $\varepsilon_{dB/m/ppm}(\lambda)$  correspond au coefficient d'extinction de la bande d'absorption du groupement S-H à la longueur d'onde  $\lambda$ . Ce coefficient, déterminé par Devyatykh *et al.* [35], vaut 2,3 dB/m/ppm à 4,01  $\mu m$ .

Cette méthode de purification a permis de diminuer le taux d'impuretés SH dans les verres de sulfures de plus de 700 ppm à moins de 20 ppm. Pour les compositions vitreuses exemptes de gallium et de terres rares, on peut procéder à une distillation complète du verre après synthèse et réduire le taux de SH à quelques ppm. Cependant, le gallium, les terres rares et leurs dérivés sulfurés présentant des pressions de vapeur faibles, ils ne peuvent être distillés aux températures d'utilisation de la silice vitreuse (matériau utilisé pour les montages expérimentaux).

### 2.3.2.2 Les terres rares

Les terres rares utilisées pour la synthèse des verres de chalcogénures dopés peuvent, elles aussi, introduire des impuretés nuisibles à la fois à la transmission des échantillons et à la fluorescence des ions de terres rares dans le moyen infrarouge.

Commercialement, les terres rares sont disponibles sous différentes formes (métallique, oxyde, fluorure, chlorure ou sulfure). Ces produits commerciaux sont généralement disponible avec une pureté de 99,9 % (jusqu'à 99,999 % pour les oxydes de terres rares). Cependant, ces taux de pureté ne tiennent pas compte de la contamination des terres rares par des éléments non métalliques (oxygène, hydrogène, carbone ou silicium par exemple) qui varie selon la méthode de synthèse utilisée.

Les terres rares métalliques sont connues pour réagir très facilement avec les métalloïdes et les non-métaux [39]. Elles sont d'ailleurs utilisées comme dopant en métallurgie [40, 41] pour former avec les inclusions de soufre et d'oxygène des particules de formes sphériques et améliorer la tenue mécanique des alliages. La ductilité des fontes nodulaires est également améliorée par l'ajout de terres rares métalliques en faibles teneurs (de 0,1 à 0,2 %) : les particules de graphite communément agglomérées sous forme de flocons, deviennent sphériques en présence de terres rares.

Dans notre cas, la synthèse des verres de chalcogénures s'effectue en ampoule de silice. Par conséquent, lors de la synthèse à 900 °C, les terres rares métalliques (erbium et dysprosium) attaquent les parois de l'ampoule, introduisant du même coup des particules de silice diffusantes dans les verres.

Les sulfures de terres rares sont moins réactifs vis-à-vis des non-métaux que les terres rares métalliques. L'utilisation de ce type de dopant semble donc plus adaptée aux conditions de synthèse des verres de chalcogénures. La méthode de synthèse la plus utilisée pour produire les sulfures de terres rares consiste à faire réagir les oxydes de terres rares avec un mélange gazeux constitué de vapeurs de sulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [42-44]. Cette réaction a lieu à haute température ( $> 1000$  °C) dans un creuset en graphite qui se décompose sous l'action du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . Cette réaction avec le creuset en graphite peut donc être à l'origine de la présence d'impuretés carbonées dans les sulfures de terres rares [44]. Les fournisseurs de matières premières n'ont pas nécessairement recours aux mêmes techniques de production et de purification. Pour une pureté annoncée identique (i.e. 99,9 %), la teneur en carbone des sulfures de terres peut donc différer d'un fournisseur à l'autre. Nous avons pu nous en rendre compte au cours de ce travail puisqu'à la suite d'un changement de fournisseur, des macro-particules (quelques centaines de microns) sont apparues dans les verres du système GeGaSbS dopés  $\text{Er}^{3+}$  (Figure 2.3.3). L'analyse de ces particules par spectroscopie Raman<sup>1</sup> a permis d'identifier des inclusions de carbone (Figure 2.3.4).

---

<sup>1</sup> La spectroscopie Raman, est une méthode non-destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. L'avantage de cette technique d'identification de phase est de permettre l'analyse de petits volumes de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$ .

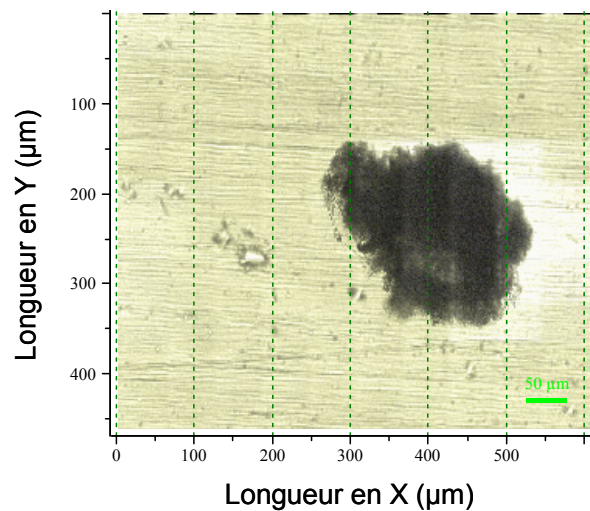


Figure 2.3.3 : Inclusion de carbone dans un verre 2S2G dopé 5000 ppm en masse d'erbium.

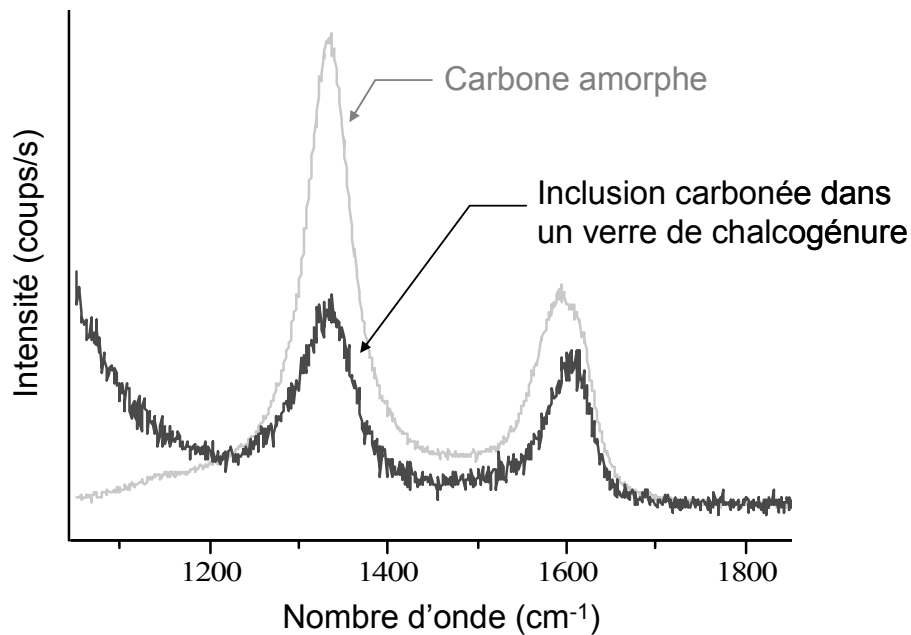


Figure 2.3.4 : Spectres Raman<sup>1</sup> du carbone amorphe et d'une inclusion carbonée à l'intérieur d'un verre de chalcogénure dopés  $\text{Er}^{3+}$ .

Une solution présentée par Prokofiev et al. [45], permet d'obtenir des sulfures de terres rares de meilleure qualité en appliquant la technique de la zone flottante chauffée par laser. Cette méthode, utilisée pour la croissance de monocristaux, présente l'avantage de ne pas utiliser de creusets polluants mais reste difficile à mettre en œuvre.

<sup>1</sup> Les spectres Raman ont été enregistrés par Alain Moréac, du GMCM (Groupe Matière Condensée et Matériaux) de l'Université de Rennes 1, avec un micro-spectromètre de diffusion Raman confocal. La source excitatrice est issue d'un laser He:Ne émettant à 633 nm.

## 2.4 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES

### 2.4.1 Température de transition vitreuse

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux. L'appareil que nous avons utilisé est une DSC 2010, TA instrument.

Les courbes d'analyse thermique donnent des informations indispensables sur les verres :

- Température de transition vitreuse  $T_g$ .
- Température de cristallisation  $T_c$ .

Les valeurs des températures caractéristiques sont prises à l'intersection de la tangente de début de réaction avec la ligne de base de la déflexion (dans le cas du pic de cristallisation, cette température correspond à  $T_x$ ). La différence  $T_x - T_g$  nous renseigne sur la stabilité des verres face à la cristallisation. Plus l'écart est grand, plus le verre est stable et plus la mise en forme du matériau par chauffage au-dessus de sa température de transition vitreuse est aisée.

Les analyses ont été réalisées sur des échantillons de verre pulvérulents d'environ 10 mg. Ces échantillons placés dans des creusets en aluminium hermétiquement fermés sont chauffés jusqu'à 500°C avec une rampe de 10 °C/min. Pour les verres 2S2G, 2S2G-gaine et 2S2G-Se, les résultats sont donnés dans le Tableau 2.4.1. Dans ces conditions, aucun des verres étudiés ici ne présente de pic de cristallisation : ces trois compositions sont donc considérées comme stables vis-à-vis de la cristallisation. Notons que l'ajout de 500 à 10000 ppm en masse de terres rares tend simplement à augmenter la température de transition de vitreuse des verres dopés de quelques degrés.

Composition	$T_g$ (°C) $\pm 2$ °C
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ <b>2S2G</b>	300
$\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ <b>2S2G gaine</b>	307
$\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ <b>2S2G-Se</b>	285

Tableau 2.4.1 : Températures de transition vitreuse des différentes compositions vitreuses étudiées.

### 2.4.2 Coefficient de dilatation

Pour déterminer la valeur des coefficients de dilatation  $\alpha$  des verres de cœur et de gaine coefficients, nous avons utilisé un dilatomètre TMA 2940 CE de TA Instrument. Un échantillon de 6-8 mm de diamètre et de 5-6 mm d'épaisseur, avec deux faces absolument parallèles et bien polies, est chauffé dans un four tubulaire jusqu'à 280°C avec une vitesse de 2°C/min. Un capteur de déplacement en silice en contact avec l'une des deux faces du verre mesure l'accroissement de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la température. La formule

(2.4) permet alors de déterminer le coefficient de dilatation  $\alpha$  (en  $K^{-1}$ ) d'un verre à partir de la variation relative  $\Delta l/l_0$  de l'épaisseur de l'échantillon entre les températures  $T_1$  et  $T_2$ , de la différence de température  $\Delta T = T_2 - T_1$  (en K), et du coefficient de dilatation de la silice  $\alpha_{silice}$ .

$$\alpha_{K^{-1}} = \frac{\Delta l}{l_0 \times \Delta T} + \alpha_{silice} \quad (2.4)$$

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le Tableau 2.4.2. Dans ce travail, les fibres à saut d'indice ont été réalisées uniquement avec des verres de sulfures. Pour pouvoir mettre en forme ce type de fibres, le verre de gaine doit présenter une température de transition vitreuse et un coefficient de dilatation très proches de ceux du verre de cœur. Dans les cas des compositions  $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$  et  $Ge_{22}Ga_3Sb_{10}S_{65}$ , ces critères sont remplis.

Composition		$\alpha (\pm 0,5 \times 10^{-6} K^{-1})$
$Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$	<b>2S2G</b>	15,1
$Ge_{22}Ga_3Sb_{10}S_{65}$	<b>2S2G gaine</b>	14,8
$Ge_{25}Ga_5Sb_{10}Se_{60}$	<b>2S2G-Se</b>	15,5

**Tableau 2.4.2 : Coefficients de dilatation des différentes compositions vitreuses étudiées.**

### 2.4.3 Viscosité

Afin de déterminer la température de fibrage d'un verre, il est important de connaître la variation de sa viscosité  $\eta$  avec la température. Généralement, la température de fibrage se situe entre la température de travail ( $\eta = 10^3$  poises, température à laquelle le verre peut être mis en forme par cueillage ou moulage) et la température de ramollissement ( $\eta = 10^{6,65}$  poises, température à laquelle le verre peut être soufflé) [2, 46]. Le plus souvent, dans cette zone de température, la viscosité des verres de chalcogénures varie en fonction de la température selon une loi de type Arrhénius (Figure 2.4.1). Pour le verre  $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$ , la courbe de viscosité calculée à partir des données expérimentale déterminées par Guimond *et al.* [19] est représentée Figure 2.4.1. Selon ces données, la température de fibrage du verre 2S2G et, par extension, du verre 2S2G-gaine doit se situer entre 410 et 490 °C.

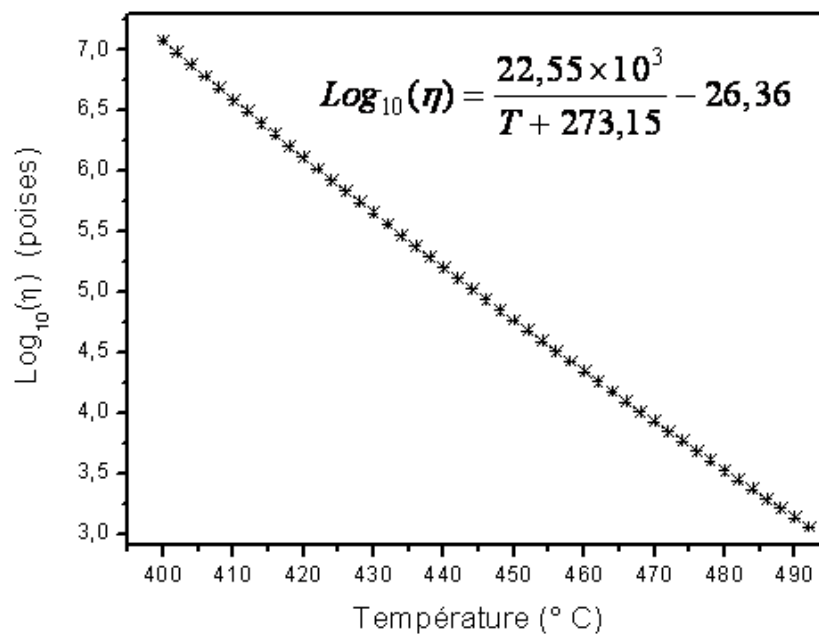


Figure 2.4.1 : Courbe de viscosité en fonction de la température calculée pour le verre  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  [19].

Les travaux de Zhang *et al.* [47] sur le verre  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$  situent la température de ramollissement autour de 430 °C. Cette composition vitreuse doit donc être fibrée quelques dizaines de degrés au-dessus de cette température.

## 2.5 MISE EN FORME

Dans l'équipe Verres & Céramiques, les fibres de chalcogénures s'obtiennent par étirage d'une préforme de verre. Selon le type de fibre à fabriquer, la préparation de la préforme est plus ou moins complexe. Les préformes de fibres monoindices sont les plus simples à préparer puisqu'il s'agit de barreaux de verre monolithiques. En revanche, les préformes de fibres à saut d'indice sont constituées de deux éléments vitreux de compositions différentes : un tube de gaine et une baguette de cœur.

### 2.5.1 Principe du fibrage

Quel que soit le type de préforme, l'élaboration des fibres optiques s'effectue sur la tour de fibrage décrite Figure 2.5.1.



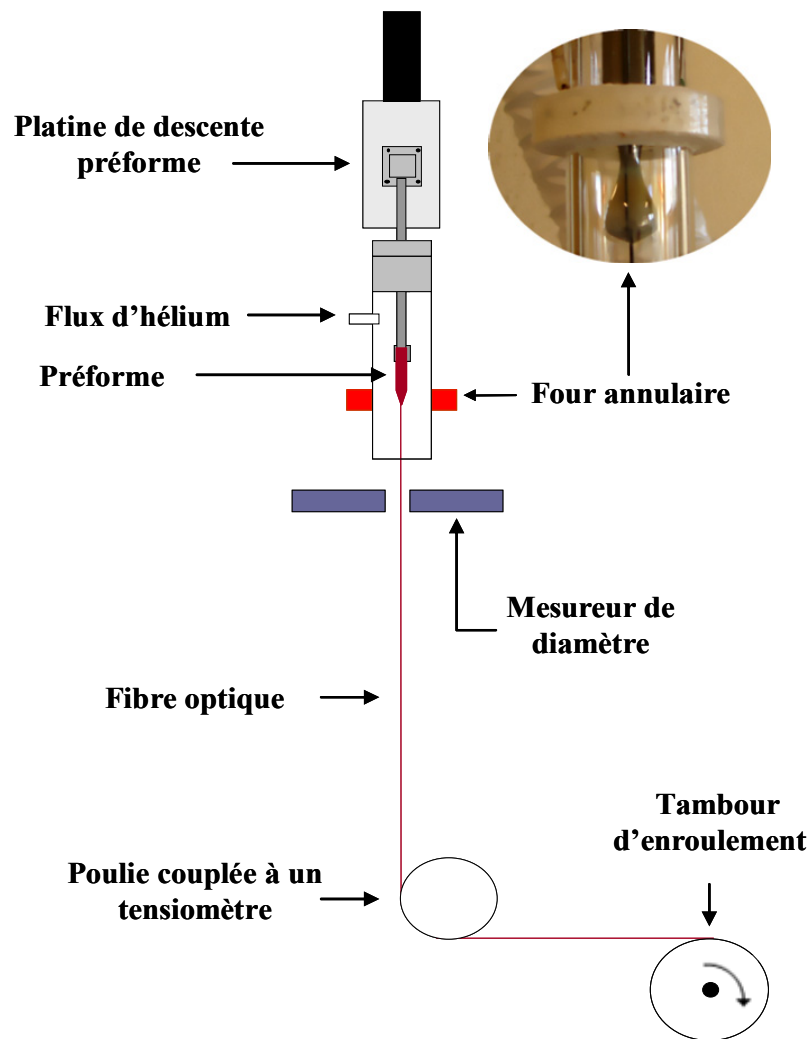


Figure 2.5.1 : Représentation schématique de la tour de fibrage de l'équipe Verres & Céramiques.

La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince. Sa position est ajustée de manière à ce que son extrémité inférieure se trouve au centre du four annulaire. L'enceinte de fibrage est balayée pendant plusieurs heures avant le chauffage par un flux d'hélium afin d'éliminer les traces d'humidité dans l'enceinte et en surface de préforme. Le flux d'hélium est maintenu durant toute la mise en forme pour éviter l'oxydation du verre en surface. La conductivité thermique du flux gazeux permet de maintenir une température homogène au niveau du four annulaire. L'extrémité de la préforme est chauffée lentement ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) jusqu'à la température de fibrage. Et, après quelques minutes, le verre se ramollit et une goutte de verre se forme à l'extrémité de la préforme. Sous l'effet de la gravité, la goutte tombe et amorce le fibrage en entraînant avec elle un fil de verre que l'on fixe sur le tambour d'enroulement. Le diamètre de la fibre ( $\varnothing_f$ ) est lié au diamètre de la préforme ( $\varnothing_p$ ) par la relation (2.5).

$$\varnothing_p^2 \cdot v_p = \varnothing_f^2 \cdot v_f \quad (2.5)$$

Dans cette équation,  $v_p$  est la vitesse de descente préforme et  $v_f$  est la vitesse d'enroulement de la fibre sur le tambour. On comprend alors qu'une accélération de la vitesse de descente préforme (apport plus important de matière dans le four) ou une diminution de la vitesse de rotation du tambour entraîne une augmentation du diamètre de la fibre.

Les paramètres utilisés pour le fibrage des verres 2S2G et 2S2G-Se dopés  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Dy}^{3+}$  sont regroupés dans le Tableau 2.5.1. Notons que pour la synthèse des préformes de fibrage, les terres rares sont systématiquement introduites sous forme de sulfures ( $\text{Er}_2\text{S}_3$  et  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ , cf. § 2.3.2).

	2S2G	2S2G-Se
Débit du gaz d'hélium	2,5 L/min	2,5 L/min
Diamètre de la préforme	12 mm	12 mm
Longueur de la préforme	10 cm	10 cm
Diamètre de la fibre	300 à 400 $\mu\text{m}$	300 à 400 $\mu\text{m}$
Température de fibrage	450 °C	430°C
Tension	$12 \pm 2$ g	$18 \pm 2$ g
Vitesse de descente préforme	2 mm/min	2 mm/min
Vitesse de rotation du tambour	1,76 m/min	2,35 m/min

**Tableau 2.5.1 : Paramètres de fibrage de fibres monoindices  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (2S2G) et  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$  (2S2G-Se) dopées  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Dy}^{3+}$ .**

La température de fibrage est donnée à titre indicatif. En effet, cette température dépend des caractéristiques géométriques de l'enceinte de chauffe. Pour une bonne reproductibilité du fibrage, il est préférable de se fier à la valeur de la tension appliquée sur la fibre.

### 2.5.2 Élaboration de fibres à saut d'indice

Les préformes de type cœur/gaine en verre de silice sont généralement obtenues par des techniques de dépôts en phase vapeur. Ces divers procédés ne sont pas applicables aux autres types de verres pour lesquels les techniques de moulage et de manchonnage sont plus adaptées. Pour les verres de chalcogénures, les fibres optiques à saut d'indice sont principalement élaborées :

- par la technique du "double-creuset" [48, 49] ou,
- par étirage de préformes issues de la méthode "barreau-tube" [50, 51].

La configuration de la tour de fibrage disponible dans l'équipe Verres & Céramiques impose l'utilisation de la seconde technique pour la réalisation de fibres à saut d'indice. Des préformes doivent donc être élaborées par la méthode "barreau-tube". Cette méthode, décrite Figure 2.5.2, requiert la préparation préalable d'une

baguette en verre de cœur et d'un tube de verre de gaine. Le barreau de cœur est ensuite inséré et fixé dans le tube de gaine et, l'ensemble est fibré pour obtenir la fibre à saut d'indice répondant aux critères optogéométriques souhaités.

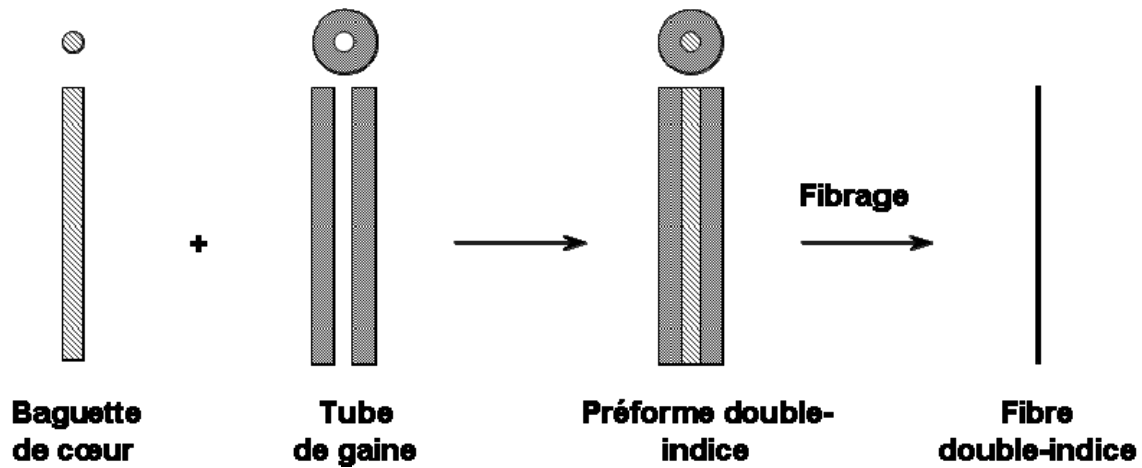


Figure 2.5.2 : Représentation de la méthode "barreau-tube".

#### 2.5.2.1 Réalisation du tube de gaine

Le tube de gaine de composition  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  est réalisé par la technique de "rotational casting" [52]. Dans cette méthode, le verre de gaine en fusion est centrifugé dans un moule cylindrique horizontal pour former un tube (Figure 2.5.3).

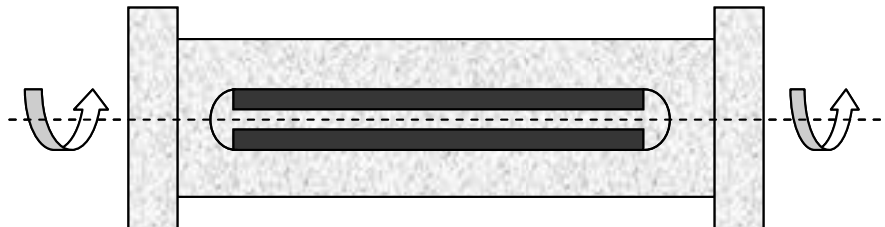


Figure 2.5.3 : Principe du "rotational casting".

Une masse de verre de gaine donnée est d'abord synthétisée selon le procédé décrit au paragraphe 2.3. Puis, l'ampoule contenant le verre de gaine est scellée et insérée dans un moule en Inconel (alliage résistant à l'oxydation à haute température). Le verre est alors refondu à  $700^\circ\text{C}$  dans un four à moufle. Et, après 1h30, l'ensemble est sorti du four et fixé sur le dispositif présenté sur la Figure 2.5.4 (à gauche). La rotation à  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant environ 5 minutes permet le refroidissement du verre et la formation du tube. Pour figer ce tube, l'ampoule de silice est sortie progressivement du moule en Inconel et trempée à l'air chaud ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ). Le verre est finalement recuit dans un four à  $295^\circ\text{C}$  pour dissiper les contraintes mécaniques induites par la trempe. Le tube de verre (à droite sur la Figure 2.5.4) présente un diamètre intérieur défini par la masse de verre initialement placée dans l'ampoule.



Figure 2.5.4 : À gauche, dispositif de "rotational casting" et à droite, tube de verre  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ .

La formule (2.6) permet de déterminer la masse de verre de gaine nécessaire à la fabrication d'un tube de longueur  $L_{\text{tube}}$  (en cm) et de diamètres extérieur  $\varnothing_{\text{tube}}^{\text{ext}}$  et intérieur  $\varnothing_{\text{tube}}^{\text{int}}$  (en cm).

$$m_{\text{verre}} = \rho_{\text{verre}} \cdot \pi \cdot L_{\text{tube}} \cdot \left[ \left( \frac{\varnothing_{\text{tube}}^{\text{ext}}}{2} \right)^2 - \left( \frac{\varnothing_{\text{tube}}^{\text{int}}}{2} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

Notons que la masse volumique  $\rho_{\text{verre}}$  du verre de gaine de composition  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  est de  $3,20 \text{ g.cm}^{-3}$ .

En raison de la pression de vapeur importante à  $710^\circ\text{C}$  dans l'ampoule de silice, les tubes de diamètre intérieur inférieur à  $2,8 \text{ mm}$  ne sont pas réalisables. Généralement, les tubes fabriqués par cette méthode présentent les caractéristiques suivantes :

- $10 \pm 0,1 \text{ cm}$  de long,
- $12 \pm 0,04 \text{ mm}$  de diamètre extérieur et,
- $3 \pm 0,2 \text{ mm}$  de diamètre intérieur.

#### 2.5.2.2 Étirage de la baguette de cœur

Pour appliquer la méthode "barreau-tube", il est nécessaire d'étirer le barreau de verre de cœur  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  dopé  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Dy}^{3+}$  de façon à obtenir une baguette dont le diamètre satisfait la relation suivante :

$$\varnothing_{\text{baguette}} < \varnothing_{\text{tube}}^{\text{int}} \quad (2.7)$$

Cette étape est réalisée sur la tour de fibrage décrite au paragraphe 2.5.1. Dans un premier temps, le barreau de cœur est utilisé pour étirer une fibre monoindice de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  qui sera fixée au tambour d'enroulement. Après stabilisation du diamètre de la fibre, les paramètres de fibrage sont modifiés

comme suit, de manière à augmenter la quantité de matière entrant dans le four annulaire et à former une baguette de quelques mm de diamètre :

- la vitesse de descente préforme est augmentée,
- la vitesse d'enroulement du tambour est diminuée et,
- la température de fibrage est remontée de façon à diminuer la tension (< 30 g) et ne pas rompre la fibre attachée au tambour qui contrôle la vitesse de fibrage.

### 2.5.2.3 Fibrage de la préforme à structure cœur/gaine

Après obtention de la baguette de verre de cœur et du tube de gaine, les deux morceaux sont assemblés pour former une préforme fibrable. Un segment de baguette d'une dizaine de centimètres présentant un diamètre constant est inséré dans le tube de gaine. La baguette est maintenue dans le tube au moyen d'un ruban de téflon de façon à laisser un espace entre le tube de gaine et la baguette de cœur. Ainsi, avant le fibrage, l'hélium peut circuler à l'interface cœur/gaine et désorber l'humidité résiduelle de surface. Cet espace permet également d'appliquer une dépression à l'interface baguette/tube (étape de manchonnage) pendant le fibrage, pour permettre un meilleur rétreint du verre de gaine sur le verre de cœur. Le fibrage de cette préforme est réalisé dans des conditions similaires à celles reportées dans le Tableau 2.5.1 (étirage d'une fibre monoindice). L'écart entre la baguette de cœur et l'intérieur du tube de gaine est rétreint lors du "manchonnage" (Figure 2.5.5) et, les diamètres caractéristiques de la fibre à saut d'indice obtenue ( $\varnothing_{fibre}$  et  $\varnothing_{cœur}$ ) satisfont les relations (2.8) et (2.9).

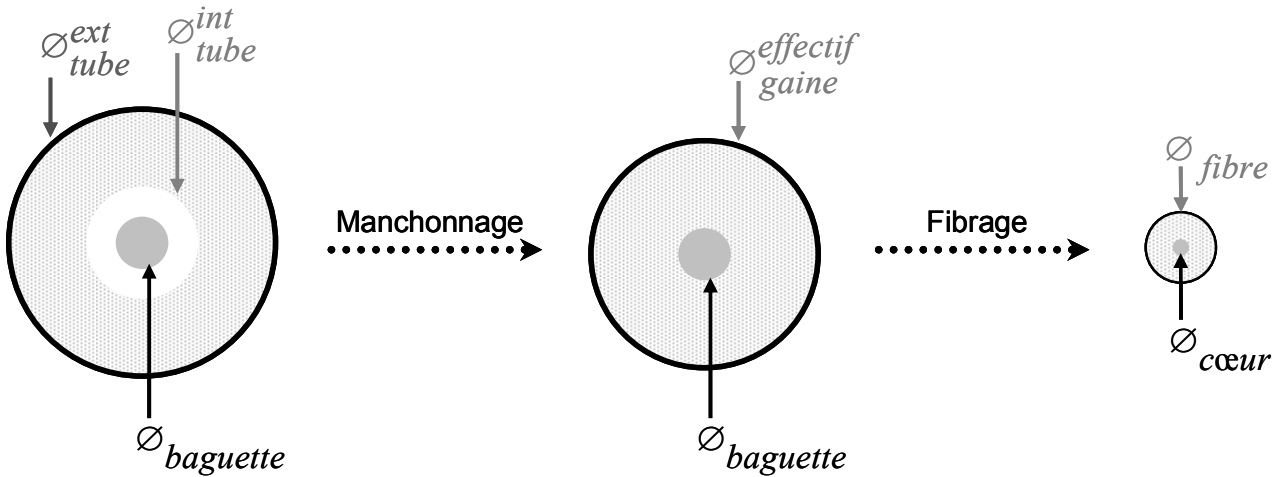


Figure 2.5.5 : Schéma des étapes de manchonnage et de fibrage pour une fibre à saut d'indice.

$$\varnothing_{gaine}^{effectif} = \sqrt{(\varnothing_{tube}^{ext})^2 - (\varnothing_{tube}^{int})^2 + (\varnothing_{baguette})^2} \quad (2.8)$$

$$\frac{\varnothing_{\text{gaine}}^{\text{effectif}}}{\varnothing_{\text{baguette}}} = \frac{\varnothing_{\text{fibre}}}{\varnothing_{\text{cœur}}} \quad (2.9)$$

### 2.5.3 Optimisation des paramètres de mise en forme

#### 2.5.3.1 Baguette de cœur

Avec la technique "barreau-tube", l'étape de fibrage consiste à reproduire la géométrie de la préforme à l'échelle de la fibre. Les irrégularités en surface de baguette de cœur ou à l'intérieur du tube de gaine se répercuteront donc sur la qualité de l'interface cœur/gaine dans la fibre. Si, au moment du fibrage, une dépression inadéquate est appliquée entre la baguette de cœur et le tube de gaine, la géométrie de la fibre s'en trouvera affectée. La Figure 2.5.6, présentant la coupe transversale d'une fibre 2S2G dopée  $\text{Er}^{3+}$  à structure cœur/gaine ( $\varnothing_{\text{fibre}} = 300 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\text{cœur}} = 60 \mu\text{m}$ ), illustre les deux types de problèmes mentionnés ci-dessus : le cœur de cette fibre est elliptique et, par endroit, des défauts de jonction se distinguent à l'interface verre de cœur/verre de gaine.

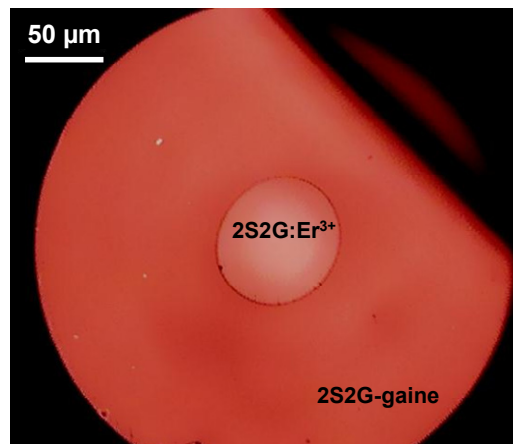


Figure 2.5.6 : Sections de fibres à saut d'indice 2S2G dopées  $\text{Er}^{3+}$ .

Le principal inconvénient de la méthode "barreau-tube" pour la réalisation de fibres à saut d'indice réside dans la difficulté à obtenir une interface cœur/gaine de bonne qualité : des bulles et des cristaux peuvent se former aux interfaces. Les bulles qui se forment à la jonction cœur/gaine ont différentes origines [53] :

- un mauvais rétreint du verre de gaine sur le verre de cœur au fibrage,
- une légère sublimation du verre de chalcogénure à la température de fibrage ou encore,
- un échappement pendant le fibrage de gaz inertes emprisonnés dans les préformes de verre à la trempe.

De manière générale, les températures de fibrage sont supérieures aux températures de transition vitreuse. Selon leur stabilité, les verres peuvent donc cristalliser au fibrage. Les préformes de verre ne restant que très peu de temps dans cette zone de température, un verre relativement stable (cas des verres 2S2G et

2S2G-gaine) ne cristallisera que superficiellement. La microscopie électronique à balayage<sup>1</sup> (MEB) en mode rétrodiffusé, révèle effectivement la présence d'une fine couche ( $< 1 \mu\text{m}$ ) de  $\text{GeS}_2$  en surface d'une goutte de fibrage de verre 2S2G (Figure 2.5.7).

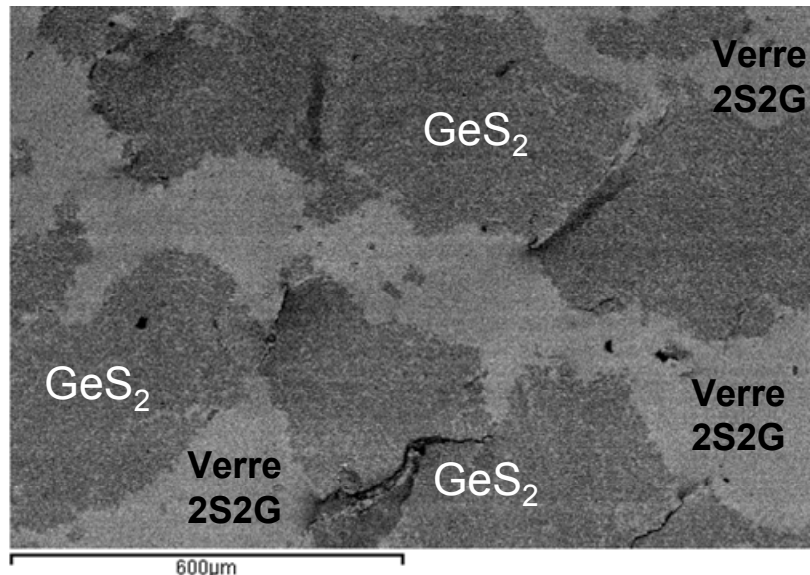


Figure 2.5.7 : Image MEB en mode rétrodiffusé de la surface d'une goutte de fibrage de verre 2S2G.

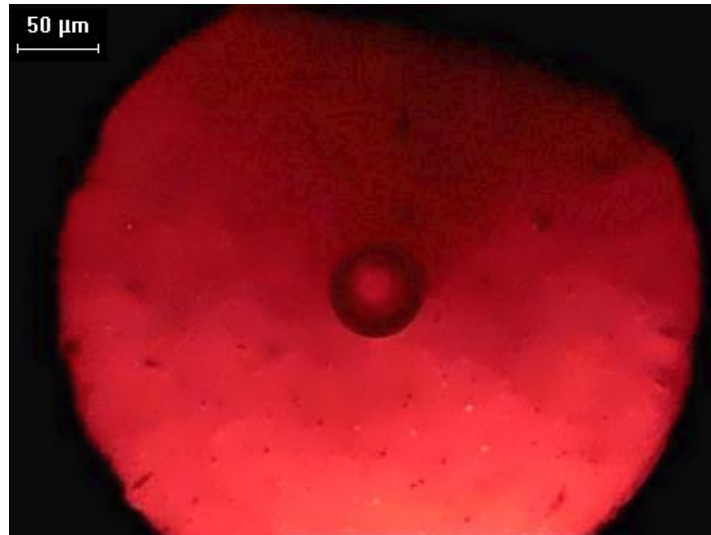
Pour améliorer la qualité des interfaces dans les fibres à saut d'indice, une alternative évoquée plus haut est l'utilisation de la technique du "double-croset". Dans ce cas, les verres de cœur et de gaine sont placés séparément dans deux crosets concentriques où ils sont ramollis et étirés pour former une fibre à saut d'indice. En appliquant une pression différente dans chacun des crosets, on contrôle le diamètre du cœur de la fibre. Cette technique donne d'excellents résultats pour des compositions de verres très stables. Cependant, par cette méthode, le verre reste longtemps à des températures plus élevées que par la méthode d'étirage de la préforme. Cette technique n'est donc pas adaptée pour le fibrage de verres sensibles à la cristallisation. Pour ce type de verres, la méthode "barreau-tube" reste la solution la plus adaptée.

Pour la fabrication des fibres à saut d'indice en verres de fluorures par la méthode "barreau-tube", une technique a été développée afin d'améliorer la qualité des interfaces cœur/gaine. Cette technique de polissage chimique consiste à traiter les préformes de verres avec des solutions réactives (eau- $\text{ZrOCl}_2$  ou éthanol- $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , par exemple) [54, 55]. Pour résoudre le problème de cristallisation en surface, on peut donc imaginer étendre cette solution aux verres de chalcogénures en utilisant un gaz comme agent réactif. Cependant, il reste encore à déterminer la nature du mélange gazeux qui serait capable de "nettoyer" uniformément la surface des préformes. Les éléments utilisés dans nos verres de chalcogénures formant des fluorures volatils (sauf dans le cas du gallium), des gaz fluorés tels que le  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CHF}_3$  ou encore  $\text{CF}_4$  peuvent être utilisés.

<sup>1</sup> Les analyses ont été effectuées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage de l'université de Rennes 1. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400 équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie Oxford Link INCA.

### 2.5.3.2 Tube de gaine

L'étape de fabrication du tube de gaine par la méthode de "rotational casting" est également source de difficultés pour la réalisation de fibres à saut d'indice. Effectivement, ce type de traitement thermique peut faire cristalliser le verre de gaine en volume. Sur la Figure 2.5.8, on distingue de nombreux cristaux dans la gaine de la fibre à saut d'indice 2S2G dopée  $\text{Er}^{3+}$  ( $\varnothing_{\text{fibre}} = 400 \mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\text{cœur}} = 60 \mu\text{m}$ ).



**Figure 2.5.8 : Sections de fibres à saut d'indice 2S2G dopées  $\text{Er}^{3+}$  présentant une gaine cristallisée.**

L'analyse par spectroscopie Raman de ces cristaux (Figure 2.5.9) a mis en évidence deux phases polymorphes de sulfure de germanium :  $\alpha\text{-GeS}_2$  (phase monoclinique) et  $\beta\text{-GeS}_2$  (phase orthorhombique).



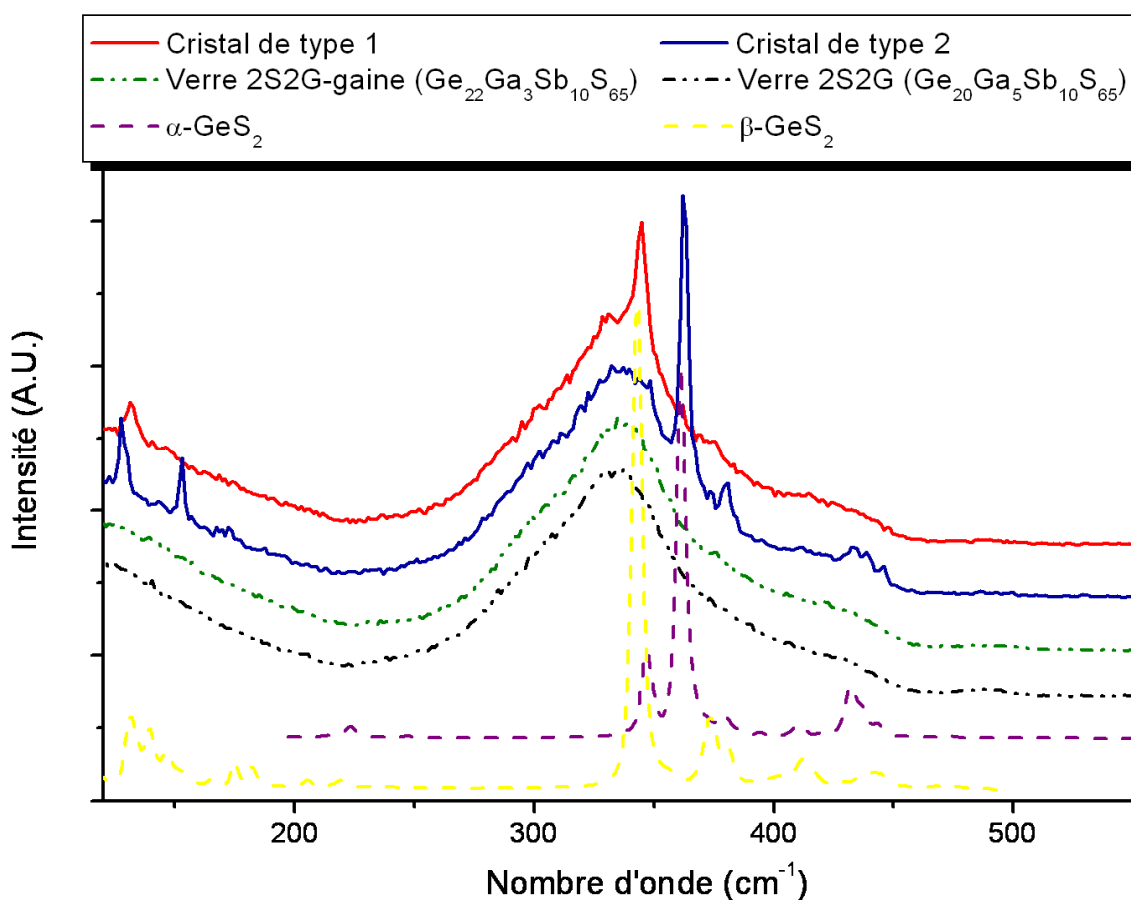


Figure 2.5.9 : Spectres Raman<sup>1</sup> des verres massifs 2S2G et 2S2G-gaine, des deux types de cristaux présents dans le verre de gaine et des phases cristallisées  $\alpha$  et  $\beta$ -GeS<sub>2</sub>.

L'analyse classique par calorimétrie différentielle (cf. § 2.4.1) n'ayant pas révélé d'instabilité particulière pour les verres de cœur (Ge<sub>20</sub>Ga<sub>5</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> dopé Er<sup>3+</sup> ou Dy<sup>3+</sup>) et de gaine (Ge<sub>22</sub>Ga<sub>3</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>), une étude plus approfondie a été entreprise par thermodiffraction sur poudres. Les mesures ont été réalisées par Stanislav Pechev à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Les diffractogrammes<sup>2</sup> ont été enregistrés sous atmosphère d'azote sur des échantillons de verres pulvérulents de compositions Ge<sub>22</sub>Ga<sub>3</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> et Ge<sub>20</sub>Ga<sub>5</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>:Er<sup>3+</sup> (dopé à hauteur de 1000 ppm en masse). On effectue la première mesure à 260 °C (rampe de chauffe : 4 °C/min) puis, tous les 20 °C (rampe de chauffe : 2 °C/min) jusqu'à 500 °C. Chaque acquisition dure 2h45 et est réalisée après une isotherme de stabilisation en température de 1h.

Le verre Ge<sub>20</sub>Ga<sub>5</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>:Er<sup>3+</sup> cristallise à partir de 400 °C (Figure 2.5.10) : les pics de diffraction qui apparaissent sur ce diagramme sont principalement attribués à la phase orthorhombique  $\beta$ -GeS<sub>2</sub>. On distingue

<sup>1</sup> Les spectres Raman ont été enregistrés par Alain Moréac, du GMCM (Groupe Matière Condensée et Matériaux) de l'Université de Rennes 1, avec un micro-spectromètre de diffusion Raman confocal. La source excitatrice est issue d'un laser He:Ne émettant à 633 nm.

<sup>2</sup> L'analyse par diffraction des rayons X en température a été réalisée à l'aide du diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano ( $\lambda_{Co} = 1,7903 \text{ \AA}$ ) et muni d'un détecteur X'Celerator. Les mesures ont été faites en creuset d'alumine dans un four Anton Paar HTK12.

également les signatures des phases monocliniques  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> et  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ce sont les mêmes phases qui cristallisent dans le verre Ge<sub>22</sub>Ga<sub>3</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> mais cette fois, à partir de 380 °C. Le verre de gaine semble donc un peu moins stable que le verre de cœur.

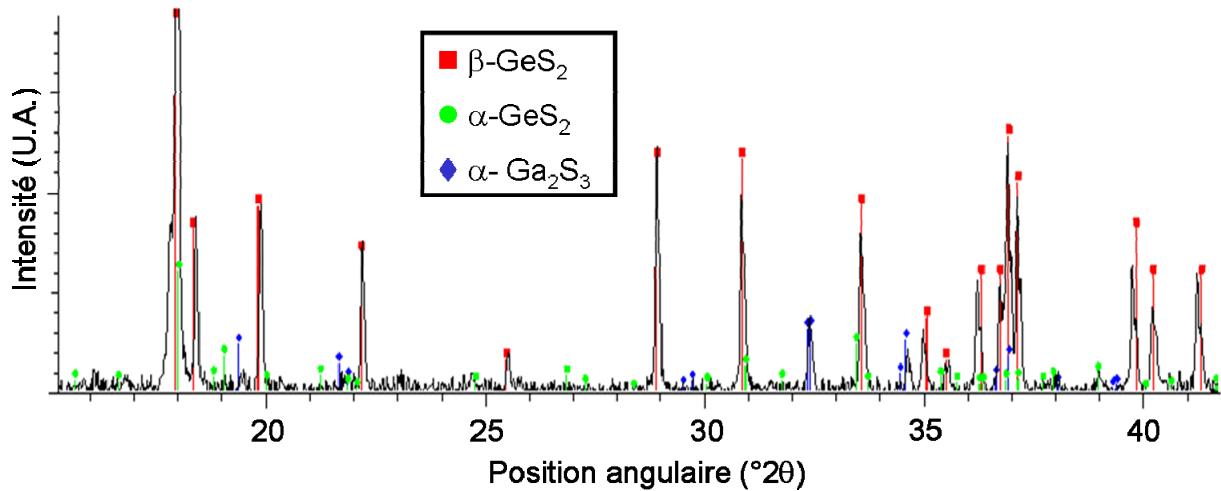


Figure 2.5.10 : Diagramme de diffraction sur poudre du verre Ge<sub>20</sub>Ga<sub>5</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>:Er<sup>3+</sup> enregistré à 400 °C.

En considérant l'évolution en température de l'intensité de la raie la plus forte (phase  $\beta$ -GeS<sub>2</sub>) des diagrammes de diffraction des différents verres, le processus de cristallisation peut être suivi. Sur la Figure 2.5.11, on voit effectivement que la cristallisation commence plus bas en température dans le verre de gaine que dans le verre de cœur. Le processus inverse, "d'amorphisation", s'amorce à partir de 420 °C et, à 500 °C les cristaux ont totalement disparus (Figure 2.5.12). Cette étude permet donc de définir une zone de température – entre 380 °C et 500 °C – dans laquelle les verres Ge<sub>22</sub>Ga<sub>3</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> et Ge<sub>20</sub>Ga<sub>5</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>:Er<sup>3+</sup> sont sensibles à la cristallisation.

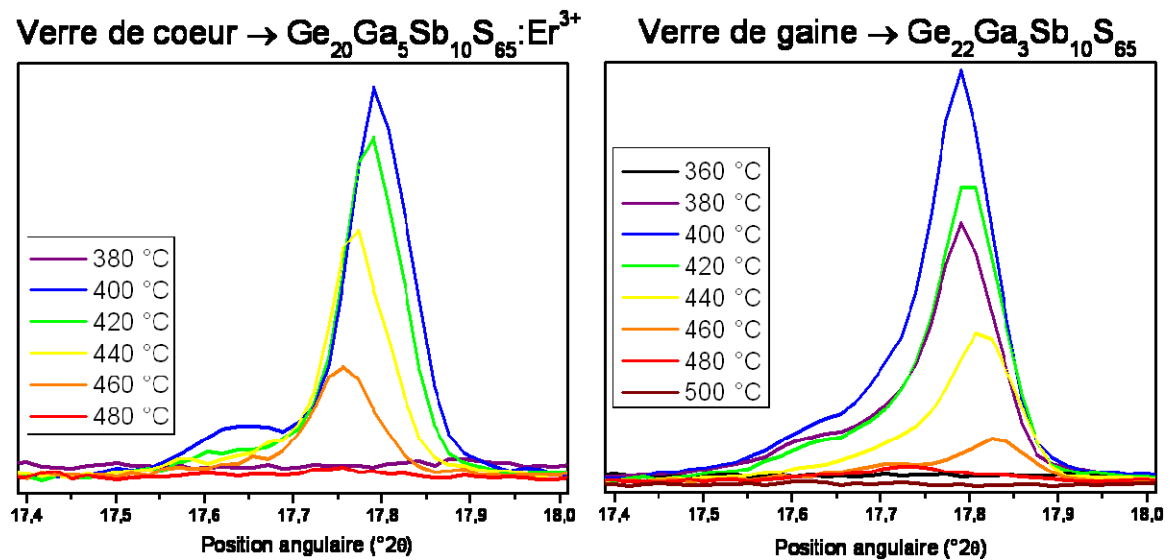


Figure 2.5.11 : Évolution avec la température du pic de diffraction le plus intense de la phase cristallisée  $\beta$ -GeS<sub>2</sub> dans les verres Ge<sub>20</sub>Ga<sub>5</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>:Er<sup>3+</sup> et Ge<sub>22</sub>Ga<sub>3</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub>.

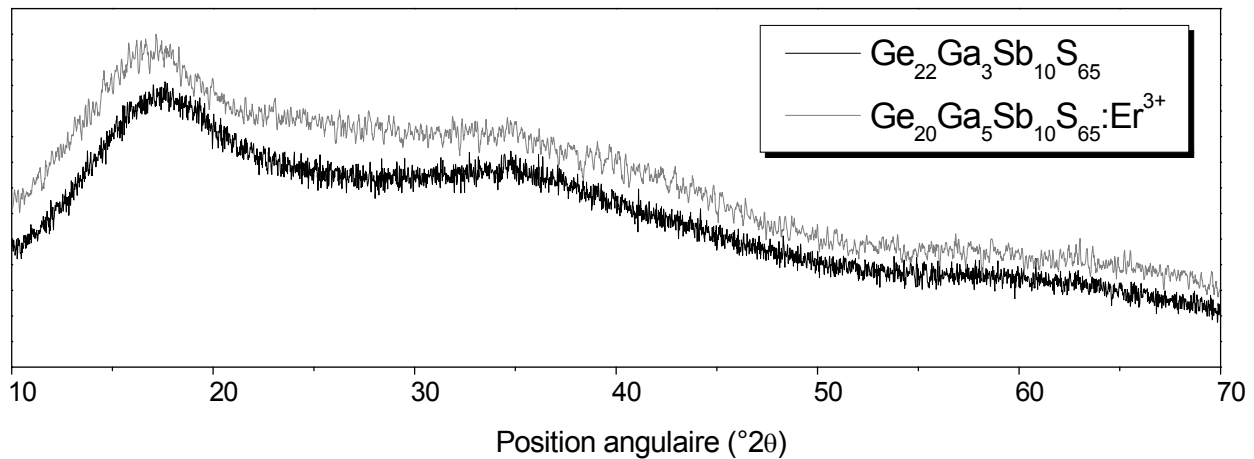


Figure 2.5.12 : Diagrammes de diffraction sur poudre des verres  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  enregistrés à 500 °C.

Lors d'une trempe, la vitesse de refroidissement est telle ( $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$ ), que les cristaux n'ont pas le temps de se former dans le verre. Au contraire, au cours de la mise en forme du tube de verre par "rotational casting", la descente en température se fait beaucoup plus lentement ( $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ). L'étape clé de cette méthode est la formation du tube de verre par centrifugation. Or, à 3000 tr/min, le verre en fusion est quasiment instantanément mis en forme. La durée de rotation (5 min pour le verre  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ) dépend donc du temps nécessaire au verre pour qu'il atteigne une viscosité suffisante évitant au tube de s'affaisser.

Dans la configuration classique, la procédure de "rotational casting" s'effectue à l'air ambiant. Le dispositif expérimental a donc été modifié de façon à réduire au maximum le temps de rotation. C'est pourquoi, dans cette nouvelle configuration, la centrifugation du verre s'effectue sous flux d'air comprimé (Figure 2.5.13).

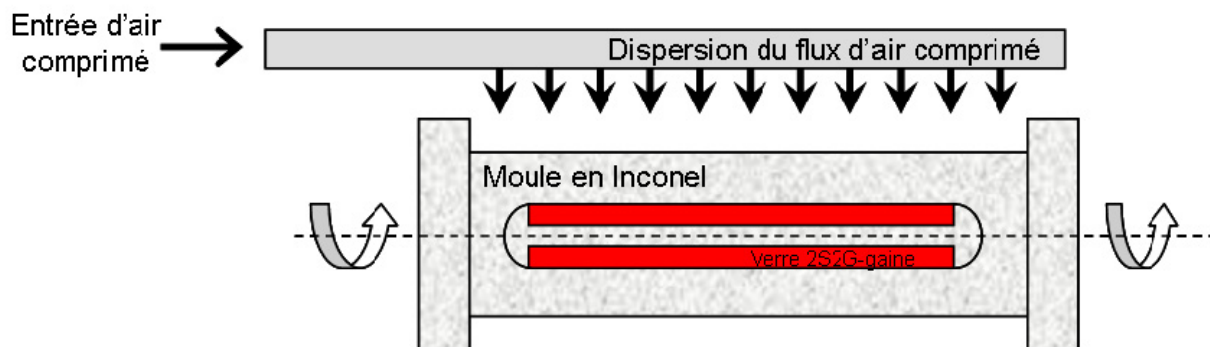


Figure 2.5.13 : Représentation schématique du dispositif de "rotational casting" sous flux d'air comprimé.

Comme en témoignent les courbes de refroidissement présentées Figure 2.5.14, le flux d'air comprimé augmente nettement la vitesse de refroidissement du tube.

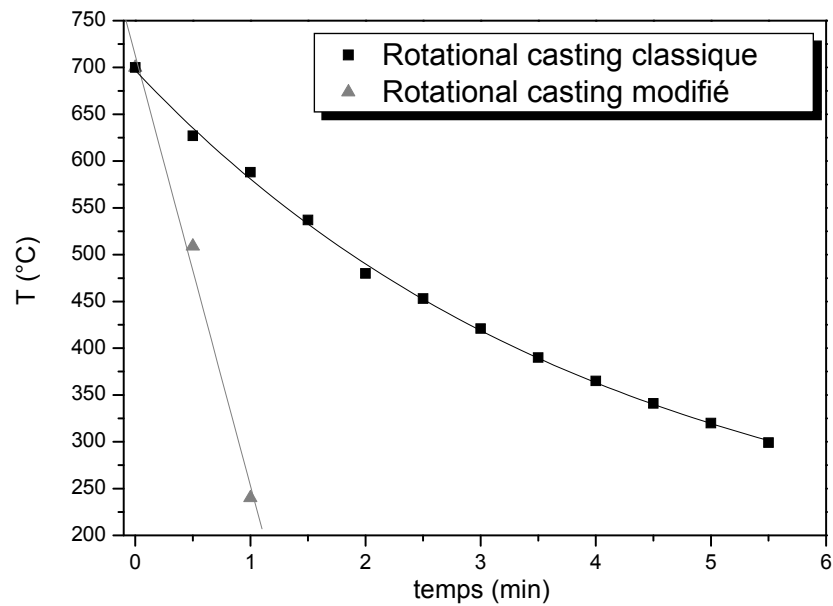


Figure 2.5.14 : Courbes de refroidissement du tube de verre  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  pendant les procédures de "rotational casting" classique et modifiée.

Grâce à ce dispositif, récemment opérationnel, nous avons pu réaliser la fibre à saut d'indice 2S2G dopée  $\text{Dy}^{3+}$  présentée Figure 2.5.15. Dans cette fibre, aucun cristal n'est visible dans la gaine mais le cœur est excentré. Ceci s'explique par une déformation du tube de gaine due à un temps de rotation trop court. En effet, au moment où la rotation a été interrompue, la viscosité du verre, trop faible, n'a pas empêché le tube de s'effondrer sous son poids.

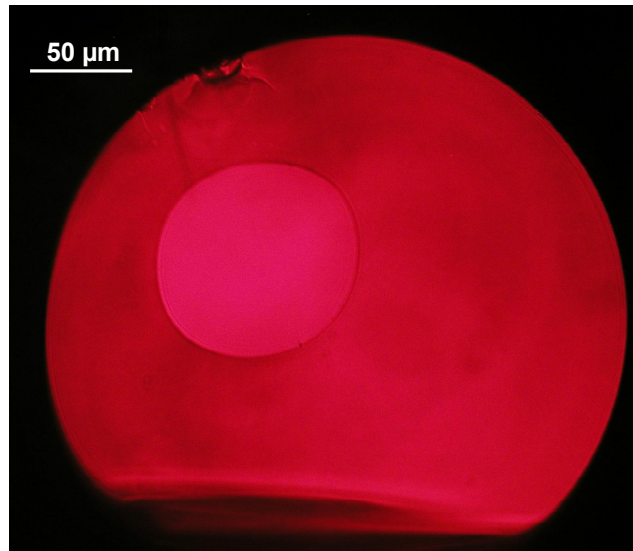


Figure 2.5.15 : Section de fibre à saut d'indice 2S2G dopée  $\text{Dy}^{3+}$  réalisée à l'aide du dispositif de rotational casting modifié.

Ce premier essai montre tout de même que l'utilisation d'un flux d'air comprimé pour accélérer l'étape de mise en forme du tube de gaine par "rotational casting", permet d'éviter la formation de cristaux dans les verres 2S2G. Toutefois, les paramètres expérimentaux demandent encore à être optimisés et, d'autres essais devront être réalisés pour confirmer ces résultats.

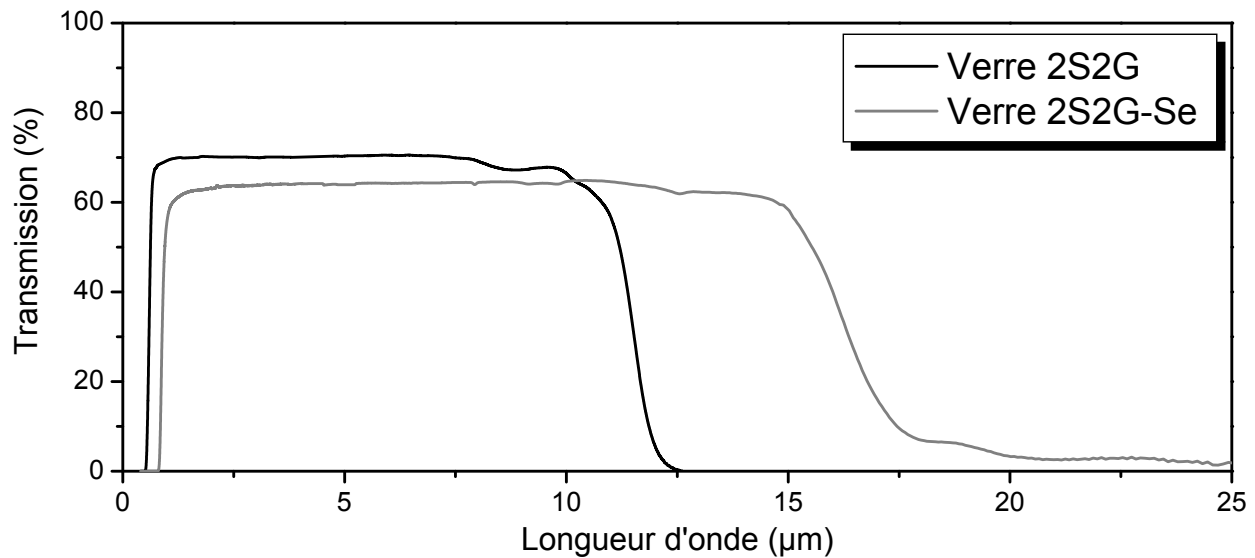
## 2.6 PROPRIETES OPTIQUES

### 2.6.1 Transmission optique

Dans un solide, les électrons ne peuvent prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles : on parle de structure de bande. L'écart entre deux bandes d'énergie permises définit une bande interdite. Parmi les bandes d'énergies permises, la bande de valence (dernière bande d'énergie complètement remplie) et la bande de conduction (première bande d'énergie vide) jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés optiques d'un solide : c'est l'écart énergétique entre ces deux bandes qui définit le band-gap. Prenons le cas de la silice, par exemple, l'énergie maximale de la bande de valence correspond aux électrons non liants de l'atome d'oxygène. Si l'on remplace l'oxygène par le soufre puis par le sélénium, l'énergie des électrons non liants augmente. Des photons de moins en moins énergétiques peuvent donc faire transiter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. Par conséquent, le band-gap se déplace de l'UV (pour la silice) vers le visible (pour les verres de sulfures) puis vers l'infrarouge (pour les verres de séléniures).

La coupure multiphonon provient de l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau. L'énergie de phonon étant directement liée à la masse des atomes, plus les atomes sont lourds, plus la coupure multiphonon se déplace vers l'infrarouge lointain.

La fenêtre de transmission des verres est donc comprise entre le band-gap (aux petites longueurs d'onde) et la coupure multiphonon (aux grandes longueurs d'onde). La Figure 2.6.1 illustre parfaitement le déplacement du band-gap et de la coupure multiphonon lorsque l'on passe du verre de sulfures 2S2G au verre de séléniure 2S2G-Se.



**Figure 2.6.1 :** Transmissions optiques<sup>1</sup> des verres 2S2G (de 580 nm à 11 μm) et 2S2G-Se (de 860 nm à 16 μm). Les mesures sont effectuées sur des échantillons massifs de 1 mm d'épaisseur.

Les pertes par réflexion (ou pertes de Fresnel) limitent le maximum de transmission optique des verres. Comme l'indique la relation (2.10), ces pertes caractérisées par la réflectivité à l'interface matériau-air  $R$ , sont liées aux indices de réfraction linéaires des verres :

$$R = \frac{1 - T_0}{1 + T_0} = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (2.10)$$

$T_0$  étant la transmission maximale et  $n$  l'indice de réfraction du verre à une longueur d'onde considérée.

Les forts indices de réfraction linéaires des verres de chalcogénures sont à l'origine de pertes de Fresnel importantes. Ainsi, un verre 2S2G ( $n \approx 2,2$ ) transmet au maximum 70 % d'un faisceau en incidence normale. La substitution du soufre par le sélénium augmente la polarisabilité du verre et donc l'indice de réfraction. Par conséquent, pour le verre 2S2G-Se ( $n \approx 2,6$ ) les pertes par réflexion sont encore plus fortes et le maximum de transmission atteint seulement 60 %.

## 2.6.2 Généralités sur les fibres optiques

### 2.6.2.1 Propagation dans les fibres

Les fibres optiques sont des guides d'onde qui exploitent les propriétés réfractrices de la lumière. Selon leur structure, les fibres de chalcogénures peuvent être réparties dans trois catégories :

<sup>1</sup> De 400 nm à 2 μm, les spectres de transmission ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 5. Pour le domaine de longueur d'onde s'étendant de 2 à 25 μm, les mesures ont été effectuées sur le spectrophotomètre FT-IR Brucker Vector 22.

- Les fibres optiques monoindices sont constituées d'un seul matériau : la lumière est guidée par réflexion totale à l'interface entre le verre et l'air ( $n_{\text{verre}} \gg n_{\text{air}}$ ).
- Les fibres à saut d'indice se composent d'un cœur entouré d'une gaine optique : la lumière est guidée par réflexion totale à l'interface entre le cœur et la gaine ( $n_{\text{cœur}} > n_{\text{gaine}}$ ).
- Les fibres à cristaux photoniques peuvent être schématisées par un agencement périodique d'inclusions (des trous d'air par exemple) entourant un défaut (absence d'inclusion) qui sert de cœur : la lumière est guidée dans un défaut de la structure périodique (le cœur) dont l'indice est différent de l'indice moyen du milieu qui l'entoure.

Dans une fibre optique, les modes sont l'expression des différents trajets lumineux pouvant être empruntés par le signal. Si plusieurs modes sont guidés dans la fibre, on la qualifie de fibre multimode (fibres monoindices et fibres à saut d'indice à gros cœur). Au contraire, lorsqu'un seul rayon lumineux s'y propage, on parlera de fibre monomode (fibres à saut d'indice à petit cœur et fibres à cristaux photoniques).

Un rayon lumineux est guidé (Figure 2.6.2), s'il parvient à l'entrée de la fibre sous incidence normale dans un cône d'acceptance défini par l'angle  $\theta_{\text{max}}$ . Les rayons qui entrent hors de ce cône d'acceptance dans la fibre sont réfractés sur la face d'entrée puis à l'interface cœur/gaine et finalement perdus.

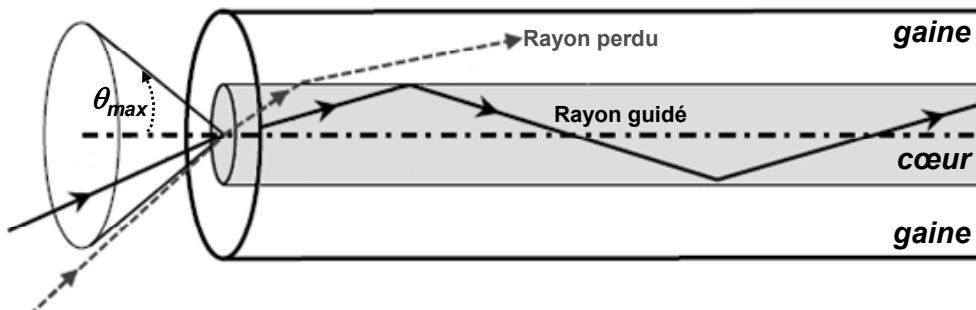


Figure 2.6.2 : Propagation de la lumière dans une fibre à saut d'indice.

L'angle d'acceptance qui dépend des indices de réfraction des matériaux de cœur ( $n_{\text{cœur}}$ ) et de gaine ( $n_{\text{gaine}}$ ) permet de définir l'ouverture numérique ( $O.N.$ ) de la fibre :

$$O.N. = \sin \theta_{\text{max}} = \sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2} \quad (2.11)$$

Dans le cas des fibres monoindices, l'air ( $n_{\text{air}} = 1$ ) fait office de gaine optique. Les indices de réfraction des verres de chalcogénures étant supérieurs à 2, tous les rayons lumineux parvenant à l'entrée de ce type de fibre sont guidés.

Le nombre de modes guidés dans une fibre optique à saut d'indice dépend de plusieurs paramètres : le diamètre de cœur, la variation de l'indice de réfraction entre le cœur et la gaine et la longueur d'onde de la lumière transmise. Le rayon de cœur maximal  $r_{max}$  pour lequel une fibre reste monomode à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée est exprimé par la relation (2.12).

$$r_{max} = \frac{\lambda}{2\pi} \times \frac{2,405}{\sqrt{n_{coeur}^2 - n_{gaine}^2}} \quad (2.12)$$

Le rayon de cœur maximal augmente donc avec la longueur d'onde et l'inverse de la différence d'indice entre le cœur ( $n_c$ ) et la gaine ( $n_g$ ).

### 2.6.2.2 Origine des pertes optiques

Plusieurs paramètres contribuent à faire perdre de la puissance au signal optique transmis dans une fibre. Les phénomènes à l'origine des pertes optiques sont la diffusion et l'absorption. L'atténuation du signal dans une fibre peut être évaluée par la méthode du "cut-back" [56] :

- Un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre d'une longueur  $L_1$ . Les paramètres d'injection sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale et le spectre de transmission  $I_1(\lambda)$  est enregistré.
- L'extrémité de la fibre correspondant à la sortie du signal lumineux est ensuite coupée (les conditions d'injections sont ainsi conservées) et, un nouveau spectre de transmission  $I_2(\lambda)$  pour une longueur de fibre  $L_2$  plus courte est enregistré.

À partir de ces enregistrements et de l'équation (2.13), on exprime l'atténuation  $\alpha$  (en dB/m) de la fibre en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_1 - L_2} \text{Log}_{10} \frac{I_2(\lambda)}{I_1(\lambda)} \quad (2.13)$$

Les mesures d'atténuation sont réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier<sup>1</sup>. Cet appareil présente l'inconvénient de focaliser le faisceau incident en une tâche de diamètre supérieur à 1 mm. Or, le diamètre des fibres en verre 2S2G ou 2S2G-Se est couramment compris entre 300 et 400  $\mu\text{m}$ . Si la fibre est une fibre monoindice, il n'existe pas de réel problème car la différence d'indice entre le verre et l'air est telle que toute la lumière pénétrant dans la fibre est guidée par réflexion totale. Les mesures d'atténuation sont alors représentatives de la qualité de la fibre. En revanche, dans le cas d'une fibre à saut d'indice, il est possible qu'une partie de la lumière injectée se retrouve "piégée" dans la gaine optique. Cette lumière est alors récupérée en sortie de fibre et, pour s'en affranchir, il est nécessaire de vider optiquement la gaine. Pour ce faire, on utilise

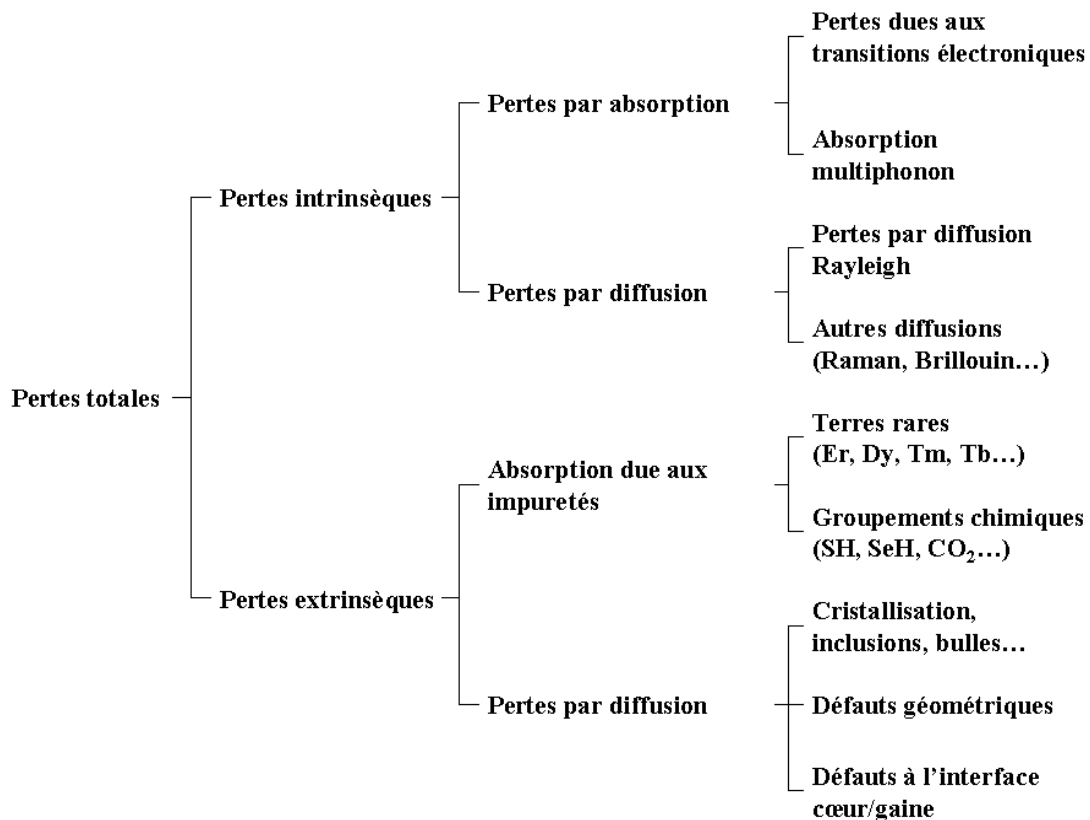
<sup>1</sup> Spectrophotomètres Bruker Vector 22 pour les fibres monoindices et Thermo Nicolet 5700 pour les fibres à saut d'indice.



un matériau liquide absorbant mouillant convenablement la surface de la fibre. En pratique, cette opération est réalisée à l'aide d'un alliage gallium/indium liquide à température ambiante.

Selon qu'elles soient inhérentes au matériau constitutif de la fibre ou, dues à la présence de défauts, les pertes par transmission (Figure 2.6.3) sont classées dans deux catégories :

- les pertes intrinsèques qui comprennent les pertes par absorption et par diffusion et,
- les pertes extrinsèques qui comprennent les pertes par absorption dues aux impuretés et les pertes par diffusion dues aux imperfections structurales.



**Figure 2.6.3 : Pertes optiques dans les fibres verres de chalcogénures.**

Parmi les pertes optiques les plus importantes, on distingue particulièrement les pertes par diffusion intrinsèque, par diffusion extrinsèque et par absorption dues aux impuretés :

- Les pertes intrinsèques par diffusion Rayleigh sont dues aux fluctuations locales de l'indice de réfraction qui diffuse la lumière dans toutes les directions. Elles sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde est courte, et sont proportionnelles à  $1/\lambda^4$ . Ceci explique pourquoi les communications optiques se font dans l'infrarouge. Ce type de diffusion étant intrinsèque, il détermine la limite ultime de pertes atteignable dans une fibre.

- La diffusion extrinsèque est associée à des centres diffusants discrets comme des particules ou des cristallites. Les défauts occasionnent des changements abrupts de l'indice de réfraction et créent de la

diffusion. Les pertes par diffusion dépendent de la longueur d'onde du faisceau diffusé et de la taille des centres diffusants. La présence de particules de tailles de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente crée de la diffusion Mie [57] qui varie en  $1/\lambda^2$ . Si les particules sont plus grosses (bulles de gaz ou cristallites), la diffusion est indépendante de la longueur d'onde.

- Les pertes par absorption dues aux impuretés, abordées au § 2.3.2, peuvent être importantes à certaines longueurs d'onde. Dans le moyen infrarouge, ces bandes d'absorption sont principalement attribuées aux vibrations des liaisons d'entités chimiques de type O-H, S-H, Se-H, CO<sub>2</sub>, C-S ou H<sub>2</sub>O.

### 2.6.3 Fibres de chalcogénures dopées terres rares

#### 2.6.3.1 Fibres de sulfures dopées erbium

Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises, compte tenu du procédé de mise en forme, la réalisation de fibres à saut d'indice nécessite des compositions vitreuses avec des indices de réfraction, des températures de transition vitreuse et des coefficients de dilatation thermique très proches. En ce qui concerne les propriétés thermiques, les critères sont remplis par les verres 2S2G:Er<sup>3+</sup> et 2S2G-gaine du système GeGaSbS (cf. § 2.4). Les indices de réfraction<sup>1</sup> de ces deux verres pour différentes longueurs d'onde sont présentés dans le Tableau 2.6.1

Longueur d'onde	633 nm	1304 nm	1540 nm	4,5 μm
<b>2S2G:Er<sup>3+</sup></b> <i>n<sub>cœur</sub></i>	2,3539	2,2504	2,2424	2,2219
<b>2S2G-gaine</b> <i>n<sub>gaine</sub></i>	2,3451	2,2441	2,2361	2,2161
<i>O.N.</i>	0,20	0,17	0,17	0,16

**Tableau 2.6.1 : Indices de réfraction et ouvertures numériques pour une fibre double indice de composition 2S2G:Er<sup>3+</sup>/2S2G-gaine.**

Selon la formule (2.12) et les valeurs d'ouvertures numériques répertoriées dans le Tableau 2.6.1, le diamètre de cœur de la fibre à saut d'indice de composition 2S2G:Er<sup>3+</sup>/2S2G-gaine ne doit pas dépasser 20 μm pour être monomode à 4,5 μm (longueur d'onde d'émission de l'ion Er<sup>3+</sup>). L'intérêt d'utiliser une fibre monomode est que la dispersion (i.e. la déformation temporelle) du signal y est quasiment nulle. Cependant, pour des raisons pratiques, nous avons choisi de travailler avec des diamètres de cœur plus importants. C'est pourquoi, au cours de cette étude, seules des fibres à saut d'indice multimodes ont été préparées.

<sup>1</sup> Les indices de réfraction ont été mesurés au Laboratoire des Oxydes et Fluorures de l'université du Maine, en utilisant la technique du couplage par prisme aux longueurs d'onde de 633, 1304 et 1540 nm sur des échantillons de 1 à 2 mm d'épaisseur. Les indices de réfraction à 4,5 μm ont été calculés en appliquant une loi Cauchy ( $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$ ) aux indices expérimentaux.

La réalisation de fibres à faibles pertes optiques nécessite une bonne maîtrise des procédés de mise en forme et un contrôle de la pureté des matériaux vitreux. Ainsi, un moyen d'évaluer la qualité du verre de cœur est d'en mesurer les pertes sur une fibre monomode. La Figure 2.6.4 présente les courbes d'atténuation de deux fibres 2S2G:Er<sup>3+</sup> dopées 1000 et 5000 ppm.

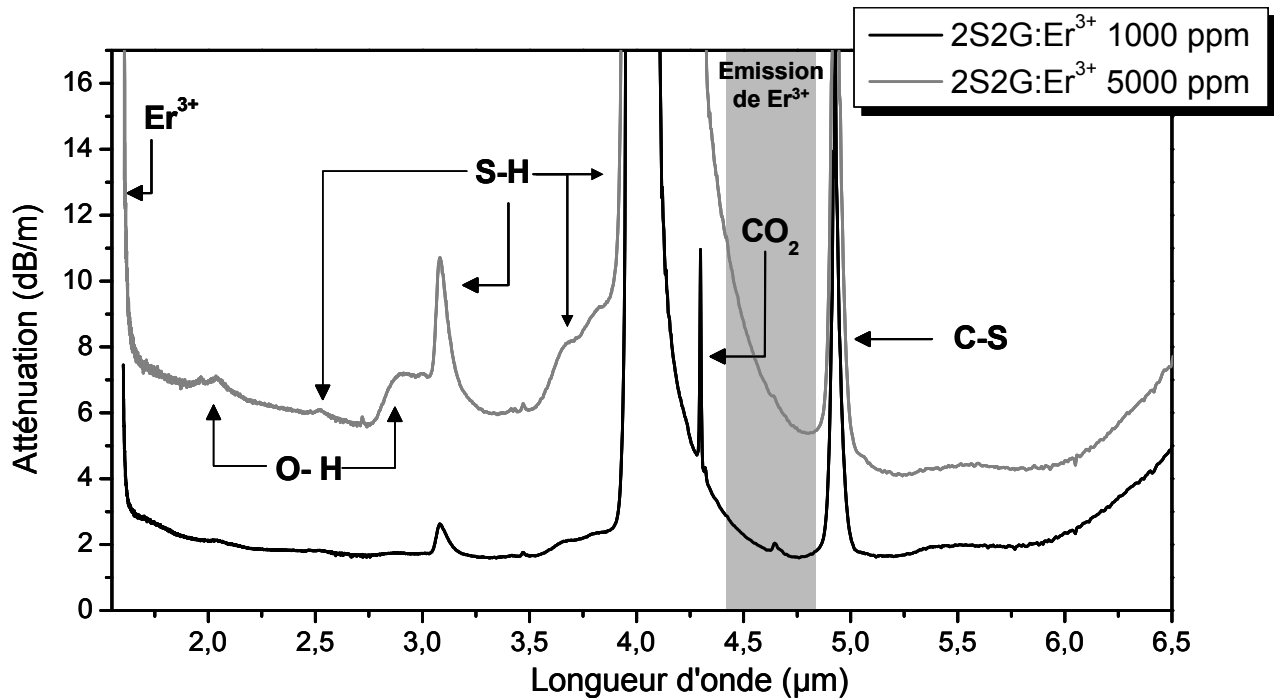


Figure 2.6.4 : Courbes d'atténuation<sup>1</sup> de fibres monomodes 2S2G dopées 1000 et 5000 ppm Er<sup>3+</sup> ( $\Phi_{\text{fibre}} = 400 \mu\text{m}$ ).

De 2 à 5,8  $\mu\text{m}$ , l'atténuation minimale de la fibre dopée 1000 ppm en ions Er<sup>3+</sup> se situe entre 1,6 et 2 dB/m. Pour la fibre dopée 5000 ppm, en revanche, l'atténuation est minimale à 5,2  $\mu\text{m}$  (4,1 dB/m) et remonte à 6,8 dB/m à 2  $\mu\text{m}$ . Une atténuation plus forte aux courtes longueurs d'onde qu'aux grandes est typique d'un phénomène de diffusion dû à la présence de particules dans la fibre. Ceci est cohérent avec les observations faites au § 2.3.2, puisque les sulfures de terres rares sont source de particules de carbone. L'augmentation du taux de dopage augmente donc logiquement la concentration en particules diffusantes et rehausse le fond d'atténuation.

Dans ce domaine de transparence, on distingue plusieurs bandes parasites. Ces bandes sont principalement attribuées [34, 35] aux groupements S-H, O-H et C-S (élongations fondamentales des liaisons et premières harmoniques) présents dans le verre. On observe également une raie fine vers 4,3  $\mu\text{m}$  caractéristique de la vibration d'élongation du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Là encore, les bandes d'absorption liées à la présence d'impuretés hydrogénées et carbonées sont exacerbées lorsque le taux de dopage augmente. Ceci est d'autant plus gênant que l'absorption des modes de vibration de la liaison S-H occasionne des pertes importantes entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  (domaine de longueur d'onde correspondant à l'émission de l'erbium). Pour diminuer le niveau de

<sup>1</sup> Mesures effectuées avec un spectrophotomètre Bruker Vector 22.

pertes optiques dans les fibres de verres 2S2G dopées  $\text{Er}^{3+}$ , il sera donc indispensable à l'avenir d'utiliser un dopant de meilleure qualité.

Pour limiter le niveau de pertes dans les fibres à saut d'indice en verres de sulfures, le taux de dopage en ions  $\text{Er}^{3+}$  du verre de cœur a été limité à 1000 ppm en masse. Le verre 2S2G: $\text{Er}^{3+}$  dopé 1000 ppm dont l'atténuation vient d'être présentée, a donc été utilisé pour fabriquer une fibre à saut d'indice multimode de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre de cœur (Figure 2.6.5).

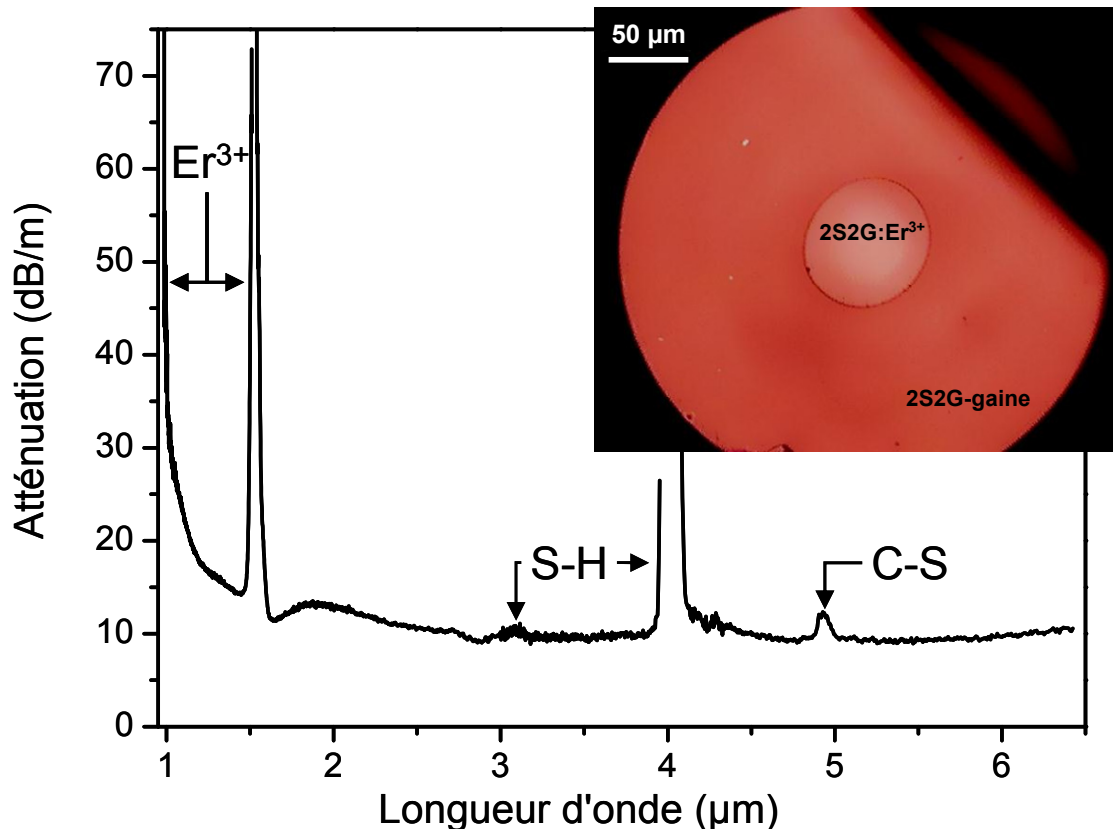


Figure 2.6.5 : Courbe d'atténuation<sup>1</sup> d'une fibre 2S2G à saut d'indice ( $\varnothing_{\text{fibre}} = 300 \mu\text{m}$  et  $\varnothing_{\text{cœur}} = 60 \mu\text{m}$ ). Une image de la section de fibre est présentée dans l'encart.

L'atténuation de cette fibre a été mesurée entre 0,9 et 6,4  $\mu\text{m}$  sur un 1 mètre de fibre. Par rapport à la fibre monoindice, l'atténuation globale de la fibre cœur/gaine est en augmentation : à 4,7  $\mu\text{m}$ , on passe de 1,6 dB/m sur la fibre monoindice à 9,4 dB/m sur la fibre à saut d'indice. Ici encore, on distingue les bandes d'absorption liées à la présence du dopant et des impuretés dans le cœur de la fibre (S-H, C-S et  $\text{Er}^{3+}$ ). En revanche, on remarque l'absence de la bande d'absorption attribuée au  $\text{CO}_2$  atmosphérique : dans le cas de la fibre monoindice, ce sont les ondes évanescentes en surface de fibre qui interagissent avec le  $\text{CO}_2$  environnant alors que dans la fibre à saut d'indice, la lumière qui est guidée dans le cœur ne "voit" pas l'extérieur.

<sup>1</sup> Mesures effectuées de avec le spectrophotomètre Thermo Nicolet 5700 de 0,9 à 3  $\mu\text{m}$  et avec le spectrophotomètre Bruker Vector 22 de 3 à 6,4  $\mu\text{m}$ .

L'observation de la section de fibre double indice nous permet d'expliquer l'augmentation du fond d'atténuation par rapport à la fibre monoindice. Les facteurs de pertes optiques (cf. § 2.6.2.2) identifiés dans cette fibre sont les suivant :

- Des trous à l'interface cœur/gaine provenant d'un rétreint imparfait de la gaine sur le cœur.
- Une cristallisation à l'interface cœur/gaine provenant de l'étape d'étirage de la baguette.
- Une déformation géométrique du cœur de la fibre pouvant s'expliquer par une dépression trop forte à l'interface cœur/gaine au moment du fibrage.
- La présence de cristaux dans la gaine (points lumineux sur la photo de la Figure 2.6.5) provenant de l'étape de mise en forme du tube (méthode classique de "rotational casting").

Ces trois types de défauts sont source de diffusion puisque chaque fois qu'un rayon lumineux guidé dans le cœur de la fibre rencontre l'un d'entre eux, une partie de son énergie passe dans la gaine et est absorbée par le revêtement métallique.

Dans l'optique de diminuer l'atténuation globale des fibres à saut d'indice, les pistes mentionnées au paragraphe 2.5.3 doivent être suivies. En effet, le premier essai de fabrication d'une gaine de verre 2S2G par "rotational casting" sous flux d'air comprimé est prometteur puisque le tube obtenu ne montre pas de cristallisation en volume. En ce qui concerne la qualité des interfaces cœur/gaine, les techniques de polissage chimique doivent être sérieusement envisagées. Enfin, un suivi en temps réel de la section des fibres à saut d'indice pendant le fibrage devrait permettre de mieux contrôler la dépression appliquée à l'interface cœur/gaine et d'éviter les déformations du cœur.

#### 2.6.3.2 *Fibres de sulfures et de sélénures dopées dysprosium*

Le but de ce travail est d'explorer le potentiel des fibres en verres de chalcogénures dopées terres rares pour l'amplification laser. Pour les fibres de sulfures dopées  $\text{Er}^{3+}$ , les ions de terres rares sont excités optiquement à 800 nm. A cette longueur d'onde, relativement proche du band-gap du verre 2S2G, la diffusion est importante ( $\alpha = 70$  à  $80$  dB/m au pied de la bande d'absorption de l'erbium). Pour le dysprosium, en revanche, les longueurs d'onde d'excitation (920 nm ou  $1,3 \mu\text{m}$ ) sont plus élevées. L'atténuation en pied de bande d'absorption doit donc être plus faible et le pompage plus efficace.

La Figure 2.6.6 présente la courbe d'atténuation d'une fibre monoindice 2S2G dopée 1000 ppm en ions  $\text{Dy}^{3+}$  de  $400 \mu\text{m}$  de diamètre. Pour un taux de dopage identique, le niveau global d'atténuation de cette fibre est plus élevé que celui d'une fibre monoindice dopée  $\text{Er}^{3+}$ . En effet, à  $4,7 \mu\text{m}$ , on passe de 1,6 dB/m pour la fibre 2S2G dopée  $\text{Er}^{3+}$  à 5,5 dB/m pour la fibre dopée  $\text{Dy}^{3+}$ . Les procédés de fabrication étant similaires pour ces deux fibres, cette augmentation d'atténuation est attribuée à une différence de pureté des dopants (cf. § 2.3.2.2) : dans les verres 2S2G: $\text{Dy}^{3+}$ , les particules de carbone se distinguent à l'œil nu même pour de faibles taux de dopage (i.e. 1000 ppm). Ce même verre a été utilisé comme verre de cœur pour la fibre à saut d'indice présenté au

paragraphe 2.5.3.2 sur la Figure 2.5.15. En plus d'une forte déformation du cœur de la fibre, le niveau de pertes élevé dans le cœur explique que nous ne soyons pas parvenus à caractériser cette fibre en termes d'atténuation.

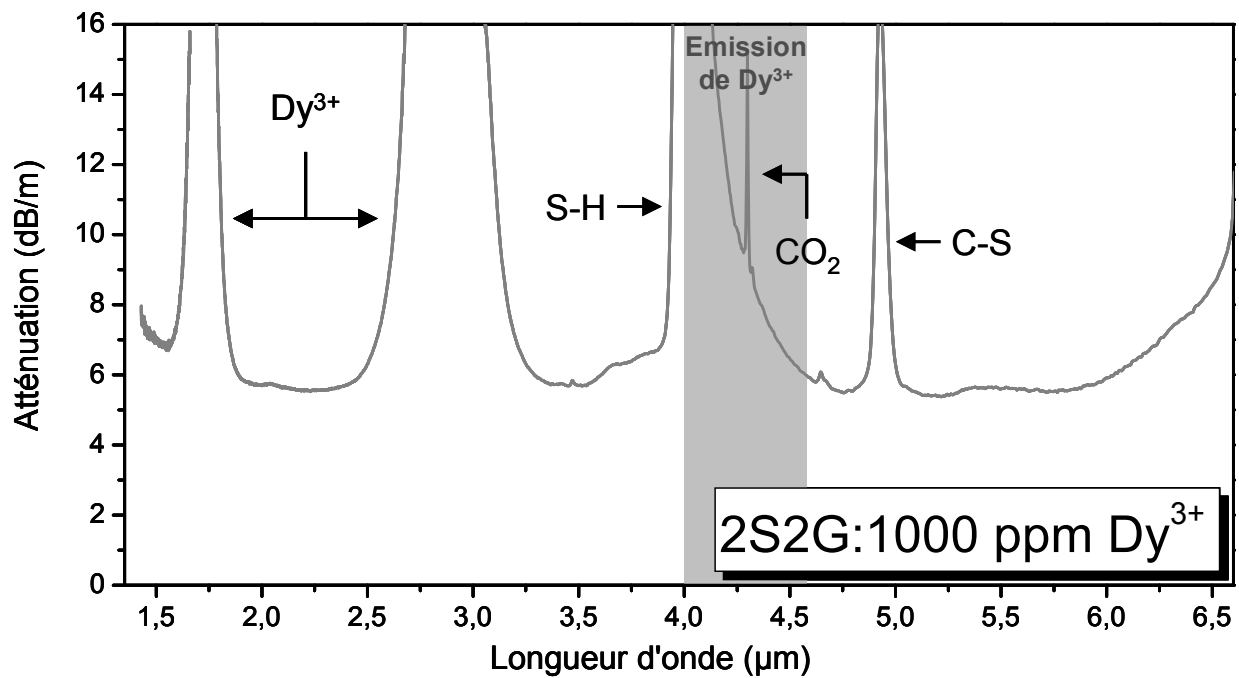


Figure 2.6.6 : Courbe d'atténuation<sup>1</sup> d'une fibre monoindice 2S2G dopée 1000 ppm  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\phi_{\text{fibre}} = 400 \mu\text{m}$ ).

D'autre part, sur la Figure 2.6.6, on remarque un recouvrement relativement important entre la bande d'absorption de la liaison S-H et la bande d'émission moyen-IR du dysprosium autour de  $4,3 \mu\text{m}$ . La concentration en groupement SH dans ce verre est pourtant une des plus faibles valeurs atteintes pour les verres 2S2G à ce jour ( $< 20 \text{ ppm}$  en masse). À moins de parvenir à purifier davantage les verres 2S2G, le fort recouvrement de ces deux bandes est gênant pour l'obtention d'un effet laser avec le dysprosium.

Pour contourner ce problème, l'utilisation du verre de sélénures 2S2G-Se comme matrice hôte pour les ions  $\text{Dy}^{3+}$  peut être une solution. Comme le montre la Figure 2.6.7, dans les verres de sélénures, la bande d'absorption principale est liée à l'élongation fondamentale de la liaison Se-H (pendant de la bande d'absorption S-H des verres de sulfures). Cette bande centrée à  $4,5 \mu\text{m}$ , recouvre moins la bande d'émission des ions  $\text{Dy}^{3+}$  autour de  $4,3 \mu\text{m}$ . L'objectif ici étant de montrer la faisabilité des fibres de verres 2S2G-Se dopées  $\text{Dy}^{3+}$ , nous n'avons pas fait d'effort particulier sur la purification de la préforme. C'est pourquoi de nombreuses bandes d'absorption sont visibles et le fond d'atténuation est supérieur à  $5 \text{ dB/m}$ . Mais, comme le soufre, le sélénium peut subir plusieurs étapes de purification afin de réduire la concentration en impuretés hydrogénées. Bien qu'il s'agisse d'un verre de sélénures, on observe la présence de bandes d'absorptions liées aux vibrations des liaisons S-H. Ceci s'explique par l'utilisation du sulfure de dysprosium comme dopant.

<sup>1</sup> Mesures effectuées avec un spectrophotomètre Bruker Vector 22.

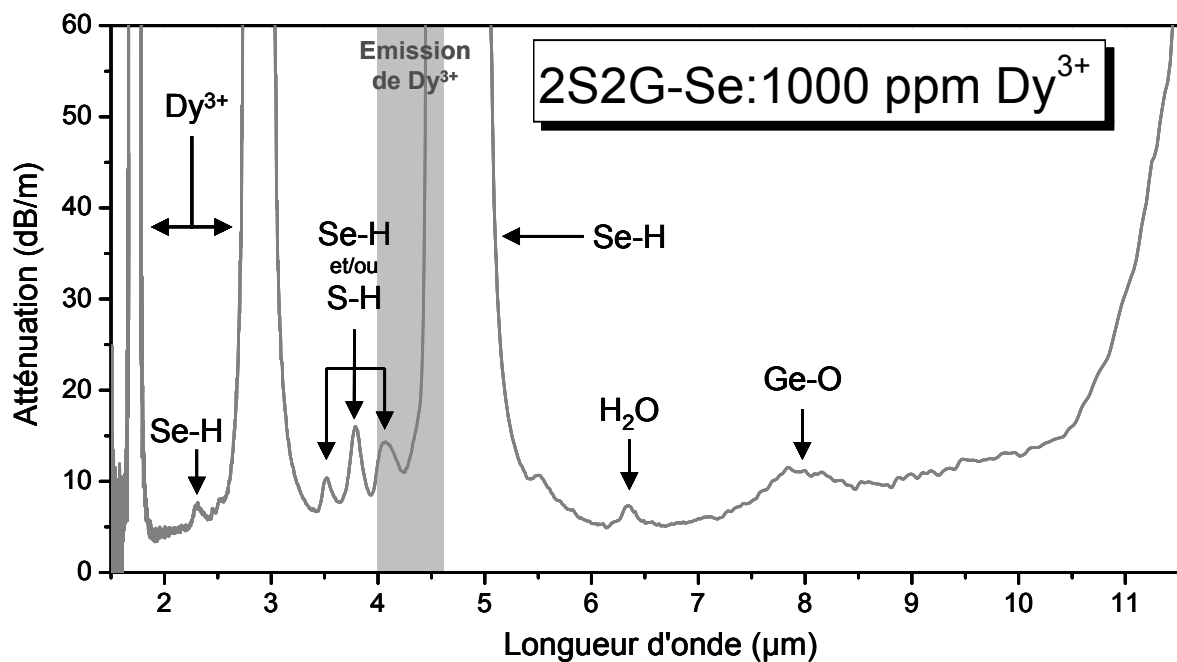


Figure 2.6.7 : Courbe d'atténuation<sup>1</sup> d'une fibre monoindice 2S2G-Se dopée 1000 ppm  $\text{Dy}^{3+}$  ( $O_{\text{fibre}} = 400 \mu\text{m}$ ).

## 2.7 CONCLUSION

La mise en forme des fibres constitue une part importante de l'étude des verres de chalcogénures pour l'amplification optique dans le moyen infrarouge. L'obtention de fibres à faibles pertes optiques représente une condition *sine qua non* à leur utilisation.

Ce chapitre reporte donc l'étude des propriétés optiques et thermomécaniques des verres sélectionnés pour la fabrication de fibres dopées terres rares. Les procédés de fabrication des fibres – de la synthèse du verre à l'étréage de la fibre, en passant par la préparation de la préforme – y sont aussi abordés. Ainsi, les verres  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  et  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (dopés  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Dy}^{3+}$ ) ont permis la réalisation de fibres à saut d'indice. L'étude par thermodiffractométrie de ces compositions vitreuses couplée à la spectroscopie Raman a permis d'identifier l'origine des pertes optiques dans nos fibres. La mise en forme par "rotational casting" s'est révélée être une étape critique favorisant la formation des cristaux dans le verre de gaine. Pour remédier à ce problème, le dispositif expérimental a été modifié. Toutefois, une optimisation des paramètres de mise en forme reste à faire. Cette étude a également permis de mettre en évidence une cristallisation de surface sur les verres au cours du fibrage. La préparation des préformes de fibrage par la méthode "barreau-tube" nécessitant l'étréage préalable d'une baguette en verre de cœur, la cristallisation superficielle de cette baguette nuit à la qualité de l'interface cœur/gaine de la fibre. Le développement d'une technique qui permettrait de nettoyer les surfaces des baguettes et tubes de verres avant assemblage de la préforme est donc nécessaire. Enfin, dans ce chapitre, l'importance du choix de la forme d'introduction du dopant a été soulignée. Au vu de leur impact sur les courbes d'atténuation

<sup>1</sup> Mesures effectuées avec un spectrophotomètre Bruker Vector 22.

des fibres obtenues et afin de minimiser la quantité d'impuretés (carbone, silice...) qu'ils sont susceptibles d'introduire dans le verre, un important travail de purification doit être mené sur les sulfures de terres rares.

Dans ce travail, la composition vitreuse  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$  a également été étudiée comme alternative au verre de sulfure pour le dopage  $\text{Dy}^{3+}$ . La réalisation d'une fibre monoindice avec ce verre est encourageante mais, là aussi, un travail de purification reste à faire.



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, **1982**.
- [2] J. Barton, C. Guillemet, Le verre : Science et Technologie, EDP Sciences, **2005**.
- [3] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, "Verres fluores au tétrafluorure de zirconium propriétés optiques d'un verre dope au Nd<sup>3+</sup>", *Materials Research Bulletin*, 10 (4), **1975**, p. 243.
- [4] A. R. Hilton, "Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials", *Applied Optics*, 5 (12), **1966**, p. 1877.
- [5] R. Frerichs, "New optical glasses with good transparency in the infrared", *J. Opt. Soc. Am.*, 43 (12), **1953**, p. 1153.
- [6] A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, "New high temperature infrared transmitting glasses", *Infrared Physics*, 4 (4), **1964**, p. 213.
- [7] A. R. Hilton, "Nonoxide chalcogenide glasses as infrared optical materials", *Appl. Opt.*, 5 (12), **1966**, p. 1877.
- [8] J. A. Savage, S. Nielsen, "Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 [μm] -- a state of the art review", *Infrared Physics*, 5 (4), **1965**, p. 195.
- [9] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H.-I. Ma, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley, J. H. Simmons, "Recent advances in chalcogenide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346, **2004**, p. 276.
- [10] R. K. Watts, M. D. Wit, W. C. Holton, "Nonoxide chalcogenide glass-films for integrated optics", *Applied Optics*, 13 (10), **1974**, p. 2329.
- [11] V. Nazabal, M. Cathelinaud, F. Charpentier, H. Lhermite, M.-L. Anne, A. Moreac, "Chalcogenide coatings of Ge<sub>15</sub>Sb<sub>20</sub>Se<sub>65</sub> and Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>", *Appl Opt*, 47 (13), **2008**, p. C 114.
- [12] F. Smektala, B. Bureau, J. L. Adam, J. Lucas, "Infrared waveguides for applications in telecommunications, chemical sensors and biochemical sensors", *J. Phys. IV*, 12 (PR5), **2002**, p. 41.
- [13] T. Schweizer, D. W. Hewak, B. N. Samson, D. N. Payne, "Spectroscopy of potential mid-infrared laser transitions in gallium lanthanum sulfide glass", *Journal of Luminescence*, 72-74, **1997**, p. 419.
- [14] L. B. Shaw, B. Cole, P. A. Thielen, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, "Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 37 (9), **2001**, p. 1127.
- [15] Q. Liu, X. Zhao, K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, F. Gan, "Second-harmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism", *Optics Communications*, 198 (1-3), **2001**, p. 187.
- [16] Z. Boncheva-Mladenova, Z. C. Ivanova, in *Proceedings of the International Conference on Amorphous Semiconductors "78"*, Vol. 1, Pardubice, Czechoslovakia **1978**, 103.
- [17] A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, "Système GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: diagramme phase, obtention et propriétés des verres", *Annales de Chimie*, 10, **1975**, p. 101.

- [18] H. K. R. W. Haisty, "Elektrische Leitfähigkeit und Chalkogenidglas-Bildung in Schmelzen von Ge-As-Se und Ge-Sb-Se", *Angewandte Chemie*, 80 (23), **1968**, p. 999.
- [19] Y. Guimond, "Nouveaux verres à base de sulfure de germanium pour des applications infrarouges actives et passives", Thèse de l'Université de Rennes1, **1998**.
- [20] H. L. Ma, Y. Guimond, X. H. Zhang, J. Lucas, "Ga-Ge-Sb-Se based glasses and influence of alkaline halide addition", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257, **1999**, p. 165.
- [21] T. E. Peters, J. A. Baglio, "Luminescence and Structural Properties of Thiogallate Phosphors Ce and Eu-Activated Phosphors. Part I", *Journal of The Electrochemical Society*, 119, **1972**, p. 230.
- [22] M. Scheffler, J. Kirchhof, J. Kobelke, K. Schuster, A. Schwuchow, "Increased rare earth solubility in As-S glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257, **1999**, p. 59.
- [23] J. Heo, J. Min Yoon, S.-Y. Ryou, "Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of  $\text{La}^{3+}$  in  $\text{GeS}_2$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238 (1-2), **1998**, p. 115.
- [24] B. G. Aitken, C. W. Ponader, R. S. Quimby, "Clustering of rare earths in GeAs sulfide glass", *Comptes rendus-Chimie*, 5 (12), **2002**, p. 865.
- [25] H. Higuchi, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takahashi, K. Kadono, "Local structures of  $\text{Er}^{3+}$  containing  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{GeS}_2$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  glass", *Physics and Chemistry of Glasses*, 40, **1999**, p. 122.
- [26] Y. G. Choi, J. H. Song, Y. B. Shin, J. Heo, "Chemical characteristics of Dy-S bonds in Ge-As-S glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (16-17), **2007**, p. 1665.
- [27] J. H. Song, Y. G. Choi, K. Kadono, K. Fukumi, H. Kageyama, J. Heo, "EXAFS investigation on the structural environment of  $\text{Tm}^{3+}$  in Ge-Ga-S-CsBr glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (13-15), **2007**, p. 1251.
- [28] M. Munzar, K. Koughia, D. Tonchev, S. O. Kasap, T. Sakai, K. Maeda, T. Ikari, C. Haugen, R. Decorby, J. N. McMullin, "Influence of Ga on the optical and thermal properties of  $\text{Er}_2\text{S}_3$  doped stoichiometric and nonstoichiometric Ge-Ga-Se glasses", *Physics and Chemistry of Glasses*, 46, **2005**, p. 215.
- [29] L. Bigot, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, J. L. Adam, "Inhomogeneous and homogeneous linewidths in  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses", *Optical Materials*, 24 (1-2), **2003**, p. 97.
- [30] B. J. Ainslie, S. P. Craig, S. T. Davey, B. Wakefield, "The fabrication, assessment and optical properties of high-concentration  $\text{Nd}^{3+}$ - and  $\text{Er}^{3+}$ -doped silica-based fibres", *Materials Letters*, 6 (5-6), **1988**, p. 139.
- [31] J. Troles, Y. Niu, C. Duverger-Arfuso, F. Smektala, L. Brilland, V. Nazabal, V. Moizan, F. Desevedavy, P. Houizot, "Synthesis and characterization of chalcogenide glasses from the system Ga-Ge-Sb-S and preparation of a single-mode fiber at 1.55  $\mu\text{m}$ ", *Materials Research Bulletin*, 43 (4), **2008**, p. 976.
- [32] V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles, P. Houizot, J. L. Adam, J. L. Doualan, R. Moncorgé, F. Smektala, G. Gadret, S. Pitois, G. Canat, " $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{GeGaSbS}$  glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy", *Optical Materials*, **2008**, p., doi:10.1016/j.optmat.2008.01.005.
- [33] X. H. Zhang, H. Ma, J. Lucas, "Evaluation of glass fibers from the Ga-Ge-Sb-Se system for infrared applications", *Optical Materials*, 25 (1), **2004**, p. 85.
- [34] V. F. Kokorina, Glasses for integrated optics, CRC Press, **1996**.

- [35] G. G. Devyatykh, M. F. Churbanov, I. V. Scripachev, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, "Middle infrared As-S, As-Se Ge-As-Se chalcogenide glass fibres", *Int. J. Optoelectron.*, 7 (2), **1992**, p. 237.
- [36] M.-L. Anne, "Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques", Thèse de l'Université de Rennes 1, **2007**.
- [37] J. Kobelke, J. Kirchhof, K. Schuster, A. Schwuchow, "Effects of carbon, hydrocarbon and hydroxide impurities on praseodymium doped arsenic sulfide based glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284 (1-3), **2001**, p. 123.
- [38] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome 13 (1) : oxygene, ozone, oxydes, eau oxygenee, la combustion, soufre, selenium, tellure, polonium, Masson, Paris **1960**.
- [39] B. J. Beaudry, K. A. Gschneidner, "Preparation and basic properties of the rare earth metals" in *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Vol. 1 (Eds: K. A. Gschneidner, L. R. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, **1978**.
- [40] R. Lundin, J. R. Wilson, "Rare earth metals", *Advanced Materials & Processes*, 158 (1), **2000**, p. 52.
- [41] L. Wang, Q. Lin, J. Ji, D. Lan, "New study concerning development of application of rare earth metals in steels", *J. Alloy. Compd.*, 408-412, **2006**, p. 384.
- [42] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome 7 : scandium, yttrium éléments des terres rares, actinium, Masson, Paris **1959**.
- [43] J. R. Henderson, D. M. Johhson, M. Muramoto, "Production of high purity rare earth sulfides", 3,748,095, **1973**.
- [44] B. E. Kinsman, R. Hanney, "Process for the preparation of metal sulphides", *US 6,303,097*, **2001**.
- [45] A. V. Prokofiev, A. I. Shelykh, A. V. Golubkov, I. A. Smirnov, "Crystal growth and optical properties of rare earth sesquiselenides and sesquisulphides -- new magneto-optic materials", *J. Alloy. Compd.*, 219 (1-2), **1995**, p. 172.
- [46] X. Feng, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, T. M. Monro, "Nonsilica glasses for holey fibers", *J. Lightwave Technol.*, 23 (6), **2005**, p. 2046.
- [47] X. Zhang, H. Ma, J.-L. Adam, J. Lucas, G. Chen, D. Zhao, "Thermal and optical properties of the Ga-Ge-Sb-Se glasses", *Materials Research Bulletin*, 40 (10), **2005**, p. 1816.
- [48] J. G. Titchmarsh, "Double crucible method of optical fiber manufacture", *United States Patent 4217123*, **1980**.
- [49] R. Mossadegh, J. Sanghera, I. Aggarwal, "Multi-cylinder apparatus for making optical fibers, process and product", *United States Patent 5900036*, **1999**.
- [50] P. W. France, M. G. Drexhage, J. M. Parker, M. W. Moore, S. F. Carter, J. V. Wright, Fluoride Glass Optical Fibers, Blackie, Glasgow and London, **1990**.
- [51] P. Houizot, F. Smektala, V. Couderc, J. Troles, L. Grossard, "Selenide glass single mode optical fiber for nonlinear optics", *Optical Materials*, 29 (6), **2007**, p. 651.
- [52] D. C. Tran, C. F. Fisher, G. H. Sigel, "Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process", *Electronics Letters*, 18 (15), **1982**, p. 657.

- [53] J. S. Sanghera, B. B. Harbison, I. D. Aggarwal, "Challenges in obtaining low loss fluoride glass fibers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 140, **1992**, p. 146.
- [54] Y. Kubota, A. Sakanoue, Y. Kita, "Method for suppressing crystallization of fluoride glass articles by treatment with inorganic fluoride", *United States Patent 5147435*, **1992**.
- [55] D. Szebesta, J. R. Williams, S. Davey, "Surface treatment of halide glass articles", *United States Patent 5618326*, **1997**.
- [56] K. Jinguji, M. Horiguchi, T. Manabe, "Spectral loss measurement system for IR optical fibers", *Appl. Opt.*, 21 (4), **1982**, p. 571.
- [57] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publication inc., New York, **1981**.



# CHAPITRE 3

## PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES IONS TERRES RARES

<b>3.1</b>	<b>GENERALITES.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2</b>	<b>NIVEAUX D'ENERGIE.....</b>	<b>68</b>
<b>3.3</b>	<b>TRANSITIONS DES IONS DE TERRES RARES DANS LES SOLIDES .....</b>	<b>70</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Transitions radiatives .....</b>	<b>71</b>
3.3.1.1	<i>Absorption.....</i>	71
3.3.1.2	<i>Émission spontanée.....</i>	72
3.3.1.3	<i>Émission stimulée.....</i>	73
<b>3.3.2</b>	<b>Mécanismes de désexcitation non radiatifs.....</b>	<b>74</b>
3.3.2.1	<i>Relaxation multiphonon .....</i>	75
3.3.2.2	<i>Transferts d'énergie.....</i>	76
<b>3.4</b>	<b>ANALYSE DES TRANSITIONS OPTIQUES.....</b>	<b>78</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Analyse de Judd-Ofelt.....</b>	<b>78</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Méthode de "Réciprocité" de McCumber .....</b>	<b>82</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Méthode de Füchtbauer-Ladenburg .....</b>	<b>83</b>
<b>3.5</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>84</b>



### 3.1 GENERALITES

Les propriétés originales des terres rares confèrent à ces éléments de nombreuses applications en catalyse, métallurgie, magnétisme et optique.

Le groupe des terres rares (Figure 3.1.1) se compose des éléments de la famille des lanthanides (numéros atomiques entre  $Z(\text{La}) = 57$  et  $Z(\text{Lu}) = 71$ ) auxquels on associe, du fait de propriétés chimiques voisines, l'Yttrium et le Scandium. Malgré la dénomination de « terres rares », les éléments de ce groupe se trouvent en relative abondance dans l'écorce terrestre. Le plus abondant, le cérium, est plus répandu que le cuivre et le plus rare, le thulium, est quatre fois plus abondant que l'argent.

1A	1	H	2	He	VIIA
IIA	3	Li	4	Be	
	11	Na	12	Mg	
IIIB	13	Al	14	Si	IVA
IVB	15	P	16	S	VA
VB	17	Cl	18	Ar	VIA
VIB	19	K	20	Ca	VIIA
VIB	21	Sc	22	Ti	
VIB	23	V	24	Cr	
VIB	25	Mn	26	Fe	
VIB	27	Co	28	Ni	
VIB	29	Cu	30	Zn	
VIB	31	Ga	32	Ge	
VIB	33	As	34	Se	
VIB	35	Br	36	Kr	
VIB	37	Rb	38	Sr	
VIB	39	Y	40	Zr	
VIB	41	Nb	42	Mo	
VIB	43	Tc	44	Ru	
VIB	45	Rh	46	Pd	
VIB	47	Ag	48	Cd	
VIB	49	In	50	Sn	
VIB	51	Sb	52	Te	
VIB	53	I	54	Xe	
VIB	55	Cs	56	Ba	
VIB	57	La	58	Ce	
VIB	59	Pr	60	Nd	
VIB	61	Pm	62	Sm	
VIB	63	Eu	64	Gd	
VIB	65	Tb	66	Dy	
VIB	67	Ho	68	Er	
VIB	69	Tm	70	Yb	
VIB	71	Lu	72	Hf	
VIB	73	Ta	74	W	
VIB	75	Re	76	Os	
VIB	77	Ir	78	Pt	
VIB	79	Au	80	Hg	
VIB	81	Tl	82	Pb	
VIB	83	Bi	84	Po	
VIB	85	At	86	Rn	
VIB	87	Fr	88	Ra	
VIB	89	Ac	90	Th	
VIB	91	Pa	92	U	
VIB	93	Np	94	Pu	
VIB	95	Am	96	Cm	
VIB	97	Bk	98	Cf	
VIB	99	Es	100	Fm	
VIB	101	Md	102	No	
VIB	103	Lr			

Figure 3.1.1 : Tableau périodique des éléments.

Leur structure électronique est celle du Xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 6s, des électrons 4f et, parfois, un électron 5d (Cérium, Gadolinium et Lutétium). Leur configuration électronique s'écrit alors :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^n \text{ (éventuellement } 5d^1)$$

Dans les matériaux solides on les retrouve principalement sous forme d'ions trivalents<sup>1</sup> de configuration  $[\text{Xe}]4f^n$ , ce qui correspond au remplissage progressif de la couche 4f et détermine ainsi les propriétés optiques de chaque terre rare.

<sup>1</sup> Certains ions de terre rare existent à l'état divalent ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$  et  $\text{Tm}^{2+}$ ) ou à l'état tétravalent ( $\text{Ce}^{4+}$ ).



L'originalité des ions de terres rares réside dans la faible expansion radiale de leurs orbitales 4f. Elles sont "enfouies" dans le nuage électronique et protégées de l'extérieur par les couches externes 5s et 5p. Les électrons de valence sont donc très peu sensibles à l'environnement chimique et les transitions issues des niveaux d'énergie de la configuration incomplète 4f engendrent des raies intenses dont la position en longueur d'onde (de l'UV à l'IR moyen) varie peu d'une matrice hôte à une autre.

### 3.2 NIVEAUX D'ENERGIE

Les spectres optiques des ions de terres rares ( $TR^{3+}$ ) sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration fondamentale  $4f^N$  (N prenant les différentes valeurs comprises entre 1, pour le cérium, et 13, pour l'ytterbium). Les positions de ces niveaux résultent de la combinaison de différentes interactions : la somme des énergies cinétiques des électrons et des énergies potentielles d'interaction entre l'ensemble des électrons et le champ du noyau, la répulsion coulombienne entre les électrons, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin. L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la Figure 3.2.1 :

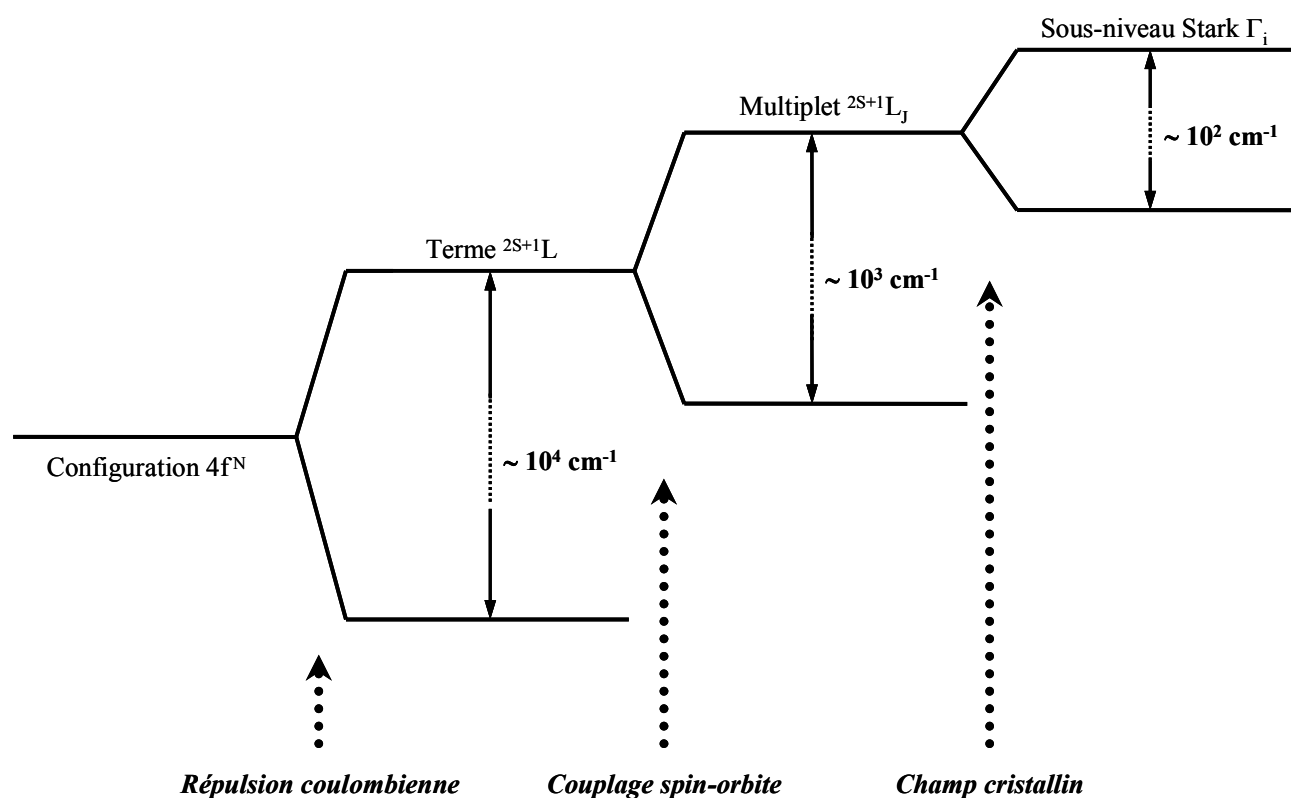


Figure 3.2.1 : Éclatement des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet des différentes interactions.

L'hamiltonien  $H$  représentant les différentes interactions vues par les électrons de l'ion  $TR^{3+}$  dans la matrice (cristalline ou amorphe) est la somme de l'hamiltonien de l'ion libre et de l'hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active 4f avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin :

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{champ cristallin}} \quad (3.1)$$

L'hamiltonien de l'ion libre se compose principalement de trois termes :

$$H_{\text{ion libre}} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i,j(i>j)}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (3.2)$$

Le premier terme se rapporte à l'énergie cinétique des électrons et à l'interaction électron/noyau (énergie potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau). Le second reflète les interactions coulombiennes entre les électrons et le troisième terme, noté  $H_{\text{spin-orbite}}$  et connu sous le nom de couplage spin-orbite, représente les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron  $i$ .

Les deux premiers termes de l'équation (3.2) forment l'hamiltonien  $H_0$  qui peut être traité à l'aide de l'approximation du champ central. Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace de manière indépendante dans le champ du noyau auquel s'ajoute le potentiel moyen créé par les autres électrons. En introduisant l'opérateur énergie potentielle  $U(r_i)$ , on peut donc réécrire l'hamiltonien de l'ion libre (3.2) sous la forme d'une somme de trois hamiltoniens : l'hamiltonien de champ central  $H_{\text{champ central}}$ , l'hamiltonien électrostatique correctif  $H_{\text{correctif}}$  et l'hamiltonien de couplage spin-orbite  $H_{\text{spin-orbite}}$  :

$$H_{\text{ion libre}} = H_{\text{champ central}} + H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}} \quad (3.3)$$

$$H_{\text{champ central}} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(r_i) \right) \quad (3.4)$$

$$H_{\text{correctif}} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i,j(i>j)}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

$$H_{\text{spin-orbite}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (3.6)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger faisant intervenir  $H_{\text{champ central}}$  introduit l'ensemble des nombres quantiques  $n, m, l, m_l$  et définit l'écriture des niveaux énergétiques sous la forme  $nl$ . La prise en compte de  $H_{\text{correctif}}$  comme une perturbation de  $H_{\text{champ central}}$  aboutit à l'introduction des nombres quantiques  $L$  et  $S$  et à une première levée de dégénérescence en sous niveaux  $^{2S+1}L$ . Il reste maintenant à considérer l'effet du couplage

spin-orbite. Dans l'approximation du "couplage LS pur" (approximation de Russell-Saunders), les fonctions d'onde propres de l'hamiltonien  $H_{ion\ libre}$  sont caractérisées par les nombres quantiques L, S, J et  $M_J$ . Dans cette approximation, le couplage spin-orbite entraîne un éclatement de chaque terme en niveaux de structure fine ou multiplets  $^{2S+1}L_J$ . Cependant, dans le cas des ions de terres rares trivalents  $H_{correctif}$  et  $H_{spin-orbite}$  sont du même ordre de grandeur. Ceci entraîne un mélange, souvent très important, d'états ayant la même valeur de J (de L et S différents). On parle alors de "couplage intermédiaire".

En couplage intermédiaire, les états propres peuvent se décomposer linéairement sur la base des états de Russell-Saunders :

$$|4f^N \alpha [SL] J\rangle = \sum_{\alpha', S', L'} C(\alpha', S', L') |4f^N \alpha' S' L' J\rangle \quad (3.7)$$

Dans cette expression, les crochets [ ] signifient que les nombres quantiques S et L ne sont plus de "bons" nombres quantiques dans le cadre du couplage intermédiaire.

Les coefficients de mélange  $C(\alpha', S', L')$  sont déterminés par diagonalisation de la matrice d'énergie de l'hamiltonien de l'ion libre et par ajustement des niveaux d'énergie calculés aux niveaux mesurés expérimentalement. Un exemple de décomposition sur la base des états de Russell-Saunders est donné par Weber [1] pour l'ion  $Er^{3+}$  dans le cristal de  $LaF_3$ .

Comme le décrit l'équation (3.1), lorsque l'ion de terre rare est inséré dans une matrice cristalline ou amorphe (on parlera dans les deux cas de champ cristallin), la symétrie sphérique qui caractérisait l'ion libre est détruite et le champ électrique dû aux ligands (ions du réseau cristallin et plus proches voisins) fait éclater chaque niveau de structure fine en niveaux Stark. Dans le cas des terres rares l'hamiltonien de champ cristallin intervient seulement comme une perturbation de l'hamiltonien de l'ion libre car les niveaux 4f sont protégés de l'influence directe de l'environnement ionique de la terre rare par les orbitales 5s et 5p. Dans les matrices vitreuses il est couramment admis que l'ion se trouve dans une symétrie très basse ( $C_{2v}$ , voir  $C_s$ ) impliquant une levée de dégénérescence totale. On compte ainsi  $2J+1$  niveaux Stark pour les systèmes comportant un nombre pair d'électrons ( $Pr^{3+}$  et  $Ho^{3+}$ ) et  $J+1/2$  sous niveaux pour les systèmes à nombre impair d'électrons ( $Er^{3+}$  et  $Dy^{3+}$ ). Dans ce dernier cas, chaque niveau est dégénéré deux fois (doublet de Kramer) et cette dégénérescence peut être levée par l'application d'un champ magnétique extérieur, les niveaux résultants étant appelés niveaux Zeeman.

### 3.3 TRANSITIONS DES IONS DE TERRES RARES DANS LES SOLIDES

L'interaction des ions terre rare avec un rayonnement électromagnétique, à l'origine du phénomène d'amplification optique, génère deux types de transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares : les transitions radiatives et non radiatives.

### 3.3.1 Transitions radiatives

Les transitions optiques (radiatives) entre deux états électroniques d'un ion de terre rare sont essentiellement de nature dipolaire électrique et dipolaire magnétique. En fait, les transitions dipolaires électriques, interdites à l'intérieur d'une configuration donnée en Physique atomique (règle de Laporte), sont ici partiellement autorisées du fait du champ cristallin (cf. § 3.4.1).

Les trois types de transitions radiatives existants sont représentées sur la Figure 3.3.1 : deux de ces processus sont induits par un photon incident d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  (absorption et émission stimulée) alors que le troisième a lieu indépendamment du flux lumineux incident (émission spontanée). L'émission spontanée donne naissance à un photon dont la direction de propagation, la phase et la polarisation sont aléatoires alors que dans le cas de l'émission stimulée, le photon émis est en tous points identique au photon incident (direction de propagation, phase et polarisation). Cette amplification de photons est utilisée dans l'effet laser.

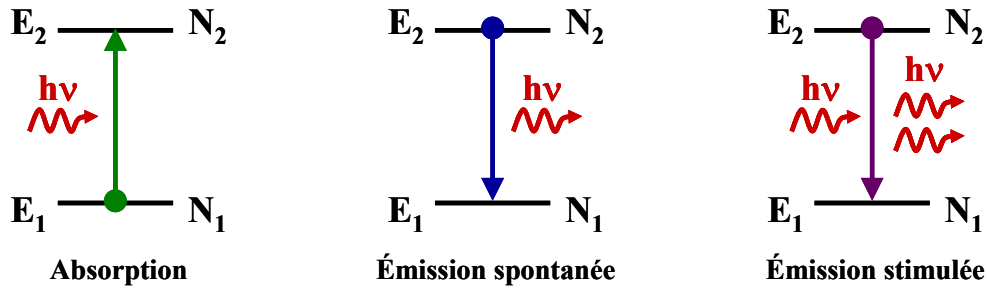


Figure 3.3.1 : Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie ( $N_1$  et  $N_2$  représentent les populations respectives des niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ ).

Nous allons à présent nous attacher à décrire plus en détail ces trois mécanismes d'interactions radiatives.

#### 3.3.1.1 Absorption

Lorsqu'une onde électromagnétique entre en interaction avec un ion de terre rare, celui-ci prélève une énergie  $\Delta E = E_2 - E_1$  à l'onde pour que l'un de ses électrons passe du niveau 1 appelé fondamental au niveau 2 appelé niveau excité. La mécanique quantique démontre que le photon incident ne peut être absorbé que si son énergie est résonante avec une transition d'absorption de l'ion ( $\Delta E = h\nu$ ). Pour mettre en évidence les paramètres qui influent sur l'importance de ce phénomène, Einstein a émis l'hypothèse que le nombre d'atomes passant dans l'état excité  $dN_{2abs} = -dN_{1abs}$  est proportionnel au temps d'interaction  $dt$ , au nombre d'atomes présents dans l'état fondamental  $N_1$  ainsi qu'à  $\rho(\nu)$ , la densité d'énergie du rayonnement à la fréquence  $\nu$  exprimée en  $J.s.m^{-3}$  :

$$\frac{dN_{2abs}}{dt} = B_{12}\rho(\nu)N_1 = -\frac{dN_{1abs}}{dt} \quad (3.8)$$

La constante de proportionnalité, notée  $B_{12}$  et exprimée en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ , est le coefficient d'absorption stimulée d'Einstein. Ce coefficient est relié à la probabilité d'absorption  $W_{12}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) ainsi qu'à la section efficace d'absorption  $\sigma_a$  (en  $\text{m}^2$ ) par la relation suivante :

$$W_{12}(\nu) = B_{12}\rho(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{I(\nu)}{h\nu} \quad (3.9)$$

Où  $I$  (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) représente l'intensité du rayonnement à la fréquence  $\nu$  (en  $\text{s}^{-1}$ ).

La détermination expérimentale des sections efficaces d'absorption est basée sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi donne l'intensité transmise  $I$  (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) d'un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  (en m) après traversée d'un milieu absorbant d'épaisseur  $l$  (en cm):

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)l} = I_0 \times 10^{-A_\lambda} \quad (3.10)$$

Où  $I_0$  représente l'intensité du faisceau lumineux incident et  $\alpha(\lambda)$ , le coefficient d'absorption, généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ . L'expression de ce coefficient en fonction de l'absorbance  $A_\lambda$  (ou densité optique, sans unité) s'écrit alors:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A_\lambda \times \ln(10)}{l} \quad (3.11)$$

Si l'on considère que l'absorption se fait à partir de l'état fondamental du centre absorbant (ion dopant dans notre cas), la section efficace d'absorption  $\sigma_a$  (en  $\text{cm}^2$ ) se déduit directement du coefficient d'absorption par la relation :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (3.12)$$

Où  $N$  est la concentration (en ions/ $\text{cm}^3$ ) en ions actifs dans le milieu traversé, à condition, toutefois, de se placer loin de la saturation (pour des faisceaux de faible intensité, la population du niveau excité reste négligeable par rapport à la concentration totale en ions actifs).

### 3.3.1.2 Émission spontanée

Dans le processus d'émission spontanée, un atome transite spontanément du niveau 2 vers le niveau 1 en émettant un photon d'énergie  $h\nu = \Delta E$  dans une direction aléatoire avec une phase quelconque. Comme pour l'absorption, Einstein a défini un coefficient d'émission spontanée, noté  $A_{21}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ), exprimant la probabilité de

transition par atome et par unité de temps. Les populations des niveaux 1 et 2 varient donc de la quantité  $dN_{1esp}$  et  $dN_{2esp}$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  suivant la loi :

$$\frac{dN_{2esp}}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{dN_{1esp}}{dt} \quad (3.13)$$

En intégrant l'équation différentielle (3.10), on obtient :

$$N_{2esp} = N_{2esp}^0 e^{-A_{21}t} \quad (3.14)$$

L'équation (3.14) permet d'introduire la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  (en s) du niveau excité qui dans le cas du système à deux niveaux s'exprime comme :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad (3.15)$$

Au paragraphe 3.2, nous avons vu que les ions de terres rares peuvent avoir plusieurs niveaux excités. Des transitions spontanées se produisent alors du niveau d'énergie le plus haut vers chacun des niveaux d'énergie inférieure. Chacune de ces transitions est caractérisée par une probabilité d'émission spontanée. Si on nomme  $A_{JJ'}$ , la probabilité d'émission spontanée par unité de temps du niveau  $J$  vers le niveau  $J'$  ( $E_J > E_{J'}$ ), la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  de  $J$  s'obtient par :

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (3.16)$$

La sommation ayant lieu sur tous les niveaux  $J'$  inférieurs.

On définit le rapport de branchement  $\beta$  pour une transition donnée d'un niveau  $J$  vers un niveau  $J'$  par la relation :

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} = \tau_{rad}(J) \cdot A_{JJ'} \quad (3.17)$$

Il s'agit en fait de la probabilité pour l'ion se trouvant dans un niveau excité  $J$  de se désexciter vers un niveau  $J'$  par rapport à la probabilité totale qu'il a de se désexciter radiativement. Les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents niveaux excités d'un ion de terre rare peuvent être calculés en utilisant la théorie de Judd-Ofelt détaillée au paragraphe 3.4.1.

### 3.3.1.3 Émission stimulée

Lors de l'émission induite, un photon incident d'énergie  $h\nu = \Delta E$ , induit la désexcitation d'un atome du niveau 2 sur le niveau 1. Le photon alors émis est identique en tout point au photon incident : il a la même

fréquence, la même phase, la même direction et la même polarisation. Les photons produits par l'émission stimulée viennent donc renforcer l'énergie de l'onde incidente, dont ils ne se distinguent pas. En supposant ce processus similaire à l'absorption, l'équation d'évolution de population des niveaux 1 et 2 s'écrit à l'aide du coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée  $B_{21}$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ ) :

$$\frac{dN_{2est}}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2 = -\frac{dN_{1est}}{dt} \quad (3.18)$$

De même, nous pouvons introduire la probabilité d'émission stimulée  $W_{21}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) et la section efficace d'émission  $\sigma_e$  (en  $\text{m}^2$ ) :

$$W_{21}(\nu) = B_{21}\rho(\nu) = \sigma_e(\nu) \frac{I_p(\nu)}{h\nu} \quad (3.19)$$

Où  $I_p$  (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) est l'intensité du faisceau incident à la fréquence  $\nu$ .

Comme nous l'avons vu, il est facile de déterminer les sections efficaces d'absorption à partir du spectre d'absorption puisqu'il fournit une information quantitative. En revanche, les spectres d'émission, ne donnant que des informations relatives, ne permettent pas le calcul direct des sections efficaces d'émission. Les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein [2] ont permis pourtant de contourner cette difficulté à l'aide des deux méthodes suivantes:

- La méthode de McCumber (cf. § 3.4.2),
- La méthode de Füchtbauer-Ladenburg (cf. § 3.4.3).

### 3.3.2 Mécanismes de désexcitation non radiatifs

Un ion de terre rare se trouvant dans un état excité peut se désexciter de manière radiative, comme nous venons de le voir, par émission de lumière mais aussi, de manière non radiative.

Ainsi, la probabilité de désexcitation totale  $W_T$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) d'un ion de terre rare de l'état  $J$  à l'état  $J'$  est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative  $A_{JJ'}$  et non radiative  $W_{nr}$  :

$$W_T = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr} = \frac{1}{\tau_{mes}} \quad (3.20)$$

Où  $\tau_{mes}$  (en s) correspond à la durée de vie expérimentale de l'état excité, c'est-à-dire à la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. Le rendement quantique  $\eta$  du niveau émetteur se définit quant à lui comme étant le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative de ce niveau et la probabilité de désexcitation totale :

$$\eta = \frac{\sum_{J'} A_{JJ'}}{W_T} = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}} \quad (3.21)$$

Selon le type d'interaction mis en jeu, les processus non radiatifs peuvent être séparés en deux catégories:

- la relaxation multiphonon correspondant à l'interaction de l'ion dopant avec la matrice hôte (couplage électrons-phonons),
- les transferts d'énergie faisant intervenir des interactions de type multipolaire entre les ions de terres rares.

Notons que contrairement aux processus de transferts d'énergie, la relaxation multiphonon est un processus indépendant de la concentration d'erbium et de la puissance d'excitation.

### 3.3.2.1 Relaxation multiphonon

Pour un faible taux de dopage terre rare, les transferts d'énergie entre ions voisins sont faibles, la probabilité de désexcitation non radiative  $W_{nr}$  se limite donc à la probabilité de relaxation multiphonon  $W_{mp}$ .

La relaxation multiphonon correspond à une désexcitation non radiative d'un niveau excité sur le niveau juste inférieur. L'énergie  $\Delta E$  (cm<sup>-1</sup>) correspondant à ce type de transition se dissipe en se transmettant aux modes de vibration du réseau hôte (équivalent à la création de phonons). L'énergie maximale  $\hbar\omega_{max}$  que peut avoir un phonon dans une matrice donnée étant fixe, l'écart d'énergie entre les niveaux supérieur et inférieur de la transition détermine le nombre de phonons  $p$  émis. Cette transition non radiative "par émission multiphonons" est caractérisée par la probabilité  $W_{mp}$  (s<sup>-1</sup>), bien décrite par la loi exponentielle suivante appelée couramment "loi du gap" [3, 4]:

$$W_{mp}(T, \Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \left( \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right)^p \quad (3.22)$$

Où  $C$  (s<sup>-1</sup>) et  $\alpha$  (cm) sont deux constantes positives caractéristiques de la matrice hôte et indépendantes de l'ion de terre rare considéré ainsi que des niveaux électroniques mis en jeu. En pratique, ces constantes empiriques sont déterminées expérimentalement pour une matrice donnée par comparaison des durées de vie radiatives aux durées de vie expérimentales en fonction de l'écart entre les niveaux d'énergie.

La probabilité de relaxation multiphonon, qui augmente avec la température, diminue lorsque le nombre de phonons impliqués augmente. Par conséquent, la probabilité  $W_{mp}$  est d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau est élevée et le rôle joué par les transitions non radiatives est de plus en plus grand dans la série bromures ( $\hbar\omega_{max} = 140$  à  $175$  cm<sup>-1</sup> [3, 5]), chlorures ( $\hbar\omega_{max} = 200$  à  $260$  cm<sup>-1</sup> [3, 6]), chalcogénures ( $\hbar\omega_{max} = 250$  à  $350$  cm<sup>-1</sup> [7, 8]), fluorures ( $\hbar\omega_{max} = 350$  à  $560$  cm<sup>-1</sup> [3, 9, 10]), oxydes ( $\hbar\omega_{max} = 800$  à  $1100$  cm<sup>-1</sup>



[11, 12]). De manière générale, pour éviter l'extinction de la fluorescence des transitions couvrant le moyen infrarouge ( $\Delta E < 2500 \text{ cm}^{-1}$ ), il est impératif d'utiliser des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles (inférieures à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ). Ainsi, le processus de relaxation multiphonon ne rentrera plus en compétition avec les processus radiatifs.

### 3.3.2.2 Transferts d'énergie

Pour des concentrations élevées en ions terres rares (généralement supérieure à 1% at.), les mécanismes de transfert d'énergie entre ions ne sont plus négligeables et interviennent dans la mesure des déclins de fluorescence. La durée de vie d'un niveau donné peut alors évoluer en fonction de cette probabilité de transfert ( $W_{TE}$ ) selon l'expression:

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{mp} + W_{TE} \quad (3.23)$$

Ces mécanismes d'interaction entre ions voisins sont fonction de la distance inter-ionique qui diminue avec l'augmentation de la concentration. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un atome accepteur sans émission radiative. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [13] :

- *Transferts d'énergie résonants*

Dans ce cas, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur D dans un état excité va relaxer vers le niveau fondamental ou vers un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée et passer du niveau fondamental à un de ses niveaux excités (Figure 3.3.2). Cette énergie peut être transférée de proche en proche entre ions de terre rare, on parle alors de migration. Dans le cas où l'atome accepteur n'est pas de même nature que l'ion donneur, l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons, on parle alors d'extinction.

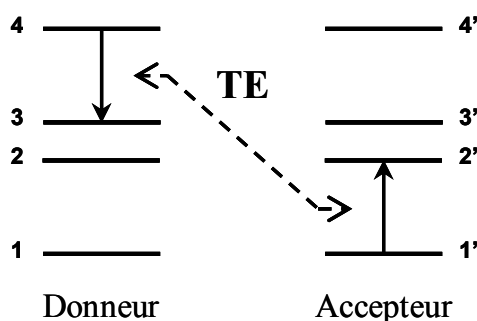


Figure 3.3.2 : Transfert d'énergie résonant quelconque

- *Transferts d'énergie assistés par phonons*

Dans certains cas, la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Pour que le transfert puisse se faire, la conservation de l'énergie impose donc qu'il y ait création ou absorption de phonons de la matrice (Figure 3.3.3).

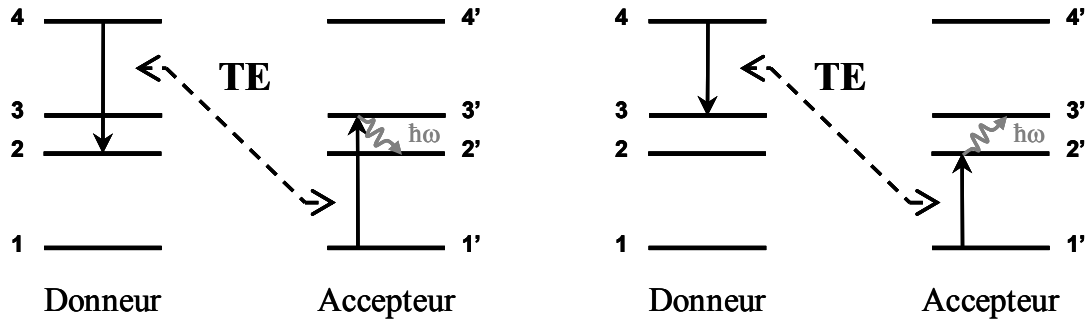


Figure 3.3.3 : Transferts d'énergie assistés par phonons

- *Processus d'up-conversion*

Le terme "up-conversion" signifie que le photon de fluorescence émis possède une longueur d'onde plus courte que celles des photons ayant servi à peupler le niveau émetteur.

La Figure 3.3.4 rassemble les deux principaux processus d'up-conversion : l'absorption séquentielle de deux photons et l'addition de photons par transfert d'énergie.

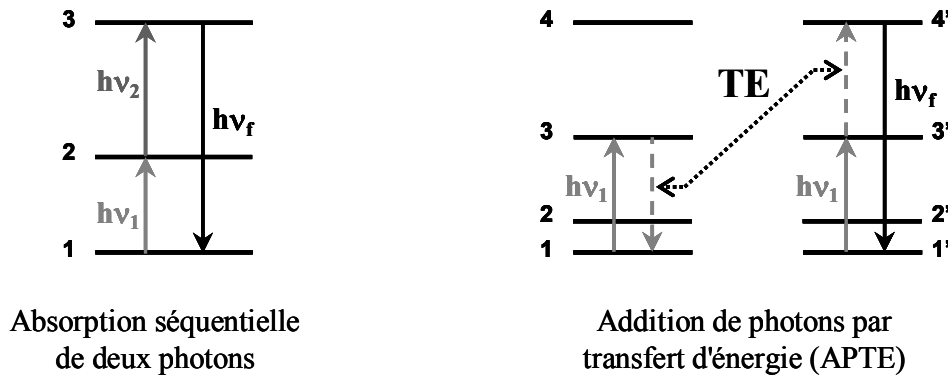


Figure 3.3.4 : Processus d'up-conversion

Dans l'absorption séquentielle de deux photons, proposée par Bloembergen [14], un état "réservoir" est peuplé par un premier photon d'énergie  $h\nu_1$  et un second photon, généralement d'énergie différente  $h\nu_2$ , sert à alimenter le niveau supérieur par absorption dans l'état excité intermédiaire. Ce processus ne concerne qu'un seul ion à la fois.

L'addition de photons par transfert d'énergie, appelée "APTE" depuis sa découverte par Auzel [15], aura des chances de se produire lorsque les deux ions sont assez proches l'un de l'autre. Dans la première étape de ce

processus, chacun des deux ions voisins absorbe un photon d'énergie  $h\nu_1$  pour se retrouver dans un état intermédiaire. En second lieu, un transfert d'énergie par relaxation croisée, éventuellement assistée par phonons, va ramener l'un des ions dans son état fondamental et conduire l'autre dans un état excité supérieur.

Dans les deux processus décrits ici, le photon de fluorescence présente une énergie  $h\nu_f$  supérieure à celles des photons de pompe  $h\nu_1$  ou  $h\nu_2$ .

### 3.4 ANALYSE DES TRANSITIONS OPTIQUES

Pour modéliser les performances d'un amplificateur ou d'un système laser, il est indispensable de connaître les paramètres spectroscopiques caractéristiques du milieu amplificateur sélectionné (couple matrice/ion). Pour y parvenir, de nombreuses méthodes spectroscopiques ont été développées afin d'interpréter les spectres d'absorption et de fluorescence de l'ion dopant. Cette partie décrit les trois méthodes utilisées au cours de ce travail de thèse.

#### 3.4.1 Analyse de Judd-Ofelt

Le formalisme de Judd-Ofelt mis au point par Judd [16] et Ofelt [17] en 1962 et détaillé dans les travaux de Henderson [13] et Le Boulanger [18], permet d'évaluer les trois « paramètres de Judd-Ofelt » ( $\Omega_t$ ,  $t = 2, 4, 6$ ) à partir des spectres d'absorption normalisés en sections efficaces. Ces trois paramètres rendent compte de l'action de la matrice hôte sur l'ion et permettent de calculer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents. De ces probabilités découlent les rapports de branchement et les durées de vie radiatives caractéristiques d'un ion de terre rare dans une matrice donnée. La détermination des paramètres de Judd-Ofelt est donc indispensable à la caractérisation spectroscopique des matrices étudiées.

Si l'on considère un ion de terre rare trivalent dans une matrice quelconque, la probabilité de transition radiative  $A_{JJ'}$  entre deux multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L'_{J'}$  d'états respectifs  $|4f^N \alpha[L, S]J\rangle$  et  $|4f^N \alpha'[L', S']J'\rangle$ , peut se décomposer en deux termes: un terme dipolaire magnétique  $A_{JJ'}^{DM}$  et un terme dipolaire électrique  $A_{JJ'}^{DE}$ .

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DM} + A_{JJ'}^{DE} \quad (3.24)$$

Les probabilités de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique s'expriment en fonction des forces de transition dipolaire  $S_{JJ'}^{DM}$  et  $S_{JJ'}^{DE}$  (généralement exprimées en  $\text{cm}^2$ ) selon les formules :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \frac{n(\lambda)(n(\lambda)^2 + 2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad (3.25)$$

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\varepsilon_0 \bar{\lambda}^3} \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\varepsilon_0 \bar{\lambda}^3} n(\lambda)^3 S_{JJ'}^{DM} \quad (3.26)$$

Où  $\chi_{DE} = \frac{n(\lambda)(n(\lambda)^2 + 2)^2}{9}$  et  $\chi_{DM} = n(\lambda)^3$  sont des corrections de champ effectif fonction de

l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  du milieu,  $h$  est la constante de Planck,  $e$  est la charge élémentaire,  $\varepsilon_0$  est la permittivité électrique du vide et  $\bar{\lambda}$  est la longueur d'onde moyenne de la transition calculée par la formule :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_a^{JJ'}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_a^{JJ'}(\lambda) d\lambda} \quad (3.27)$$

#### - Transitions dipolaires magnétiques

Les transitions dipolaires magnétiques dites permises respectent la règle de sélection  $\Delta l = \Delta S = \Delta L = 0$  et  $\Delta J = 0, \pm 1$  ( $J = 0 \leftrightarrow J = 0$  interdite). La force de transition dipolaire  $S_{JJ'}^{DM}$  entre deux multiplets se détermine à l'aide de l'expression suivante :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left( \frac{h}{4\pi m c} \right)^2 \left| \left\langle 4f^N \alpha [L, S] J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^N \alpha' [L', S'] J' \right\rangle \right|^2 \quad (3.28)$$

Où les  $\left\langle 4f^N \alpha [L, S] J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^N \alpha' [L', S'] J' \right\rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  en couplage intermédiaire. La procédure de calcul de ces différents éléments est détaillée dans l'article de Weber [1] et Carnall [19]. Ces éléments ne dépendent que de l'ion de terre rare et de la transition considérés, les forces de transition dipolaire magnétique sont indépendantes de la matrice d'accueil.

#### - Transitions dipolaires électriques

Contrairement aux transitions dipolaires magnétiques, dans le cas de l'ion libre, les transitions dipolaires électriques entre états de même configuration sont interdites : elles ne vérifient pas la règle de Laporte ( $\Delta l = \pm 1$ ). Cependant, les transitions dipolaires magnétiques ne permettent pas à elles seules d'expliquer les spectres de fluorescence expérimentaux observés. En fait, le champ cristallin dû à la matrice hôte permet une interaction de configurations mélangeant les niveaux  $4f^N$  à des configurations de parités opposées telle que la configuration  $4f^{N-1} 5d$ . Ces mélanges induisent alors des transitions dipolaires électriques forcées obéissant à la règle de

sélection :  $|\Delta J| \leq 2l$  (pour les ions lanthanides trivalents :  $l = 3$  donc  $|\Delta J| \leq 6$ ), et  $J = 0 \leftrightarrow J$  impaire interdite.

Pour obtenir l'expression des forces de transitions dipolaires électriques, Judd et Ofelt ont fait les approximations suivantes :

- Il y a équipartition des populations entre les niveaux Stark de chaque multiplet,
- L'éclatement des différents multiplets de la configuration  $4f^N$  est supposé négligeable par rapport à

l'écart énergétique séparant la configuration électronique fondamentale  $4f^N$  des configurations excitées supérieures  $4f^{N-1} 5d$ .

La force de transition dipolaire électrique  $(S_{JJ'}^{DE})^{calc}$  entre deux multiplets s'écrit alors :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{calc} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \left\langle 4f^N \alpha [L, S] J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^N \alpha' [L', S'] J' \right\rangle \right|^2 \quad (3.29)$$

Où  $\langle 4f^N \alpha [L, S] J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^N \alpha' [L', S'] J' \rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^{(t)}$

de rang  $t$ . Ces éléments ne dépendent pas non plus de la matrice hôte et ont été calculés en tenant compte du couplage intermédiaire pour les différents ions de terres rares par Carnall [20] et Kaminskii [2]. Les 3 paramètres  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ), caractéristiques du couple formé par l'ion de terre rare et la matrice hôte, décrivent l'intensité et la symétrie du champ électrostatique créé par les ligands (plus proches voisins), ainsi que l'intégrale de recouvrement radial interconfigurationnelle.

Pour pouvoir calculer les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt, il est possible de déterminer expérimentalement les forces de transitions dipolaires électriques  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  à partir des sections efficaces d'absorption mesurées à température ambiante (cf. § 3.3.1.1) :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{mes} = \frac{9n(\lambda)}{(n(\lambda)^2 + 2)^2} \left( \frac{3hc(2J+1)\epsilon_0}{2\pi^2 e^2 \lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_a^{JJ'}(\lambda) d\lambda - n(\lambda) S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (3.30)$$

Les paramètres de Judd-Ofelt sont ensuite obtenus, de manière semi-empirique, à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés du système formé des équations (3.29) et (3.30), en égalant les forces de transition dipolaire électrique  $(S_{JJ'}^{DE})^{calc}$  et  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ , pour chaque transition  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S+1}L_{J'}$  (où  $^{2S+1}L_J$  correspond au niveau fondamental). Les éléments de matrice réduits étant des grandeurs sans dimension, les paramètres  $\Omega_t$  ont la même unité que les forces de transition et sont, généralement, de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

La qualité de l'ajustement peut s'exprimer en terme d'écart-type ("root mean square deviation" en anglais) :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DE})_i^{calc} - (S_{JJ'}^{DE})_i^{mes})^2}{q - p}} \quad (3.31)$$

Où  $q$  est le nombre de transitions d'absorption considérées et  $p$ , le nombre de paramètres ajustables ( $p=3$ ).

Connaissant les paramètres  $\Omega_i$  et à l'aide des équations (3.25) et (3.26), on peut calculer les paramètres spectroscopiques caractéristiques (probabilité d'émission radiative, rapport de branchement, durée de vie radiative et efficacité quantique) du système ion-matrice considéré.

Il faut signaler qu'il existe deux méthodes pour réaliser cet ajustement : dans la première, qui a été présentée ci-dessus, l'ajustement se fait sur les forces de transition, tandis que dans la seconde, il utilise les forces d'oscillateur. Les relations entre les forces d'oscillateur et les forces de transition sont de la forme:

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 m c}{3 h (2J+1) \lambda} \frac{\chi_{DE}}{n(\lambda)^2} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 m c}{3 h (2J+1) \lambda} \frac{(n(\lambda)^2 + 2)^2}{9 n(\lambda)} S_{JJ'}^{DE} \quad (3.32)$$

$$f_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2 m c}{3 h (2J+1) \lambda} \frac{\chi_{DM}}{n(\lambda)^2} S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2 m c}{3 h (2J+1) \lambda} n(\lambda) S_{JJ'}^{DM} \quad (3.33)$$

Les paramètres  $\Omega_i$  obtenus en utilisant l'une ou l'autre des deux méthodes peuvent présenter des différences non négligeables [18]. Ces écarts proviennent essentiellement de ce que  $f_i$  est proportionnel à  $S_i / \lambda_i$ . Un ajustement sur les forces d'oscillateur donnera donc un poids plus grand aux raies de courtes longueurs d'onde, un ajustement sur les forces de transition aux raies de grandes longueurs d'onde.

La méthode de Judd-Ofelt permet donc de déterminer les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares dans un matériau. Cependant, les approximations (simplifications théoriques et erreurs expérimentales) dont découlent ces résultats conduisent à des incertitudes de l'ordre de 20 % [21]. Il faut donc lui accorder une confiance relative et avoir un regard critique sur les valeurs des paramètres obtenus. D'autre part, cette méthode ne donne pas accès aux sections efficaces d'émission stimulée nécessaires pour toute modélisation de système laser. Pour déterminer ces sections efficaces, nous avons combiné les résultats obtenus par l'analyse de Judd-Ofelt aux méthodes spectroscopiques dites de Füchtbauer-Ladenburg et de "Réciprocité" de McCumber détaillées aux paragraphes 3.4.2 et 3.4.3.

### 3.4.2 Méthode de "Réciprocité" de McCumber

Cette méthode, proposée par McCumber [22] consiste à déduire la section efficace d'émission  $\sigma_e(\nu)$  du spectre d'absorption  $\sigma_a(\nu)$ .

On considère les transitions ayant lieu entre deux multiplets notés 1 et 2 (cf. Figure 3.4.1).

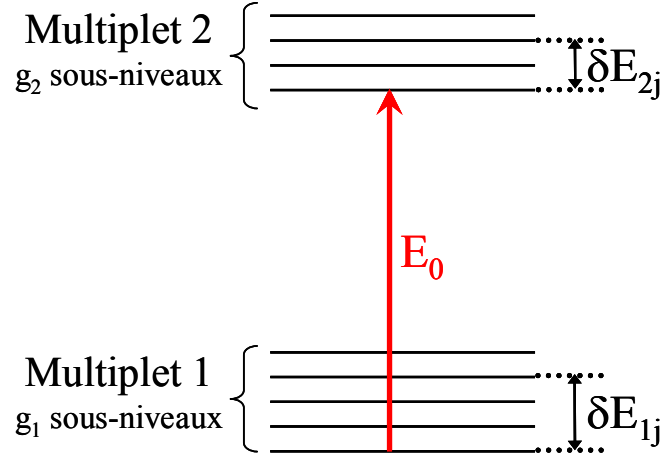


Figure 3.4.1 : Schéma des niveaux Stark de deux multiplets

A température fixée, la population des différents sous-niveaux est fixée par la statistique de Boltzman. Les sections efficaces  $\sigma_e(\nu)$  et  $\sigma_a(\nu)$  sont donc reliées entre elles par l'expression suivante [23, 24] :

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon(T)}{kT} - \frac{h\nu}{kT}\right) \quad (3.34)$$

Où  $T$  est la température absolue de l'échantillon,  $k$  est la constante de Boltzman et  $\nu$  est la fréquence de transition optique.  $\varepsilon(T)$  représente la différence d'énergie effective entre les deux multiplets impliqués dans la transition et s'exprime selon l'expression :

$$\exp\left(\frac{\varepsilon(T)}{kT}\right) = \frac{\sum_{j=1}^{g_1} \exp\left(-\frac{\delta E_{1j}}{kT}\right)}{\sum_{j=1}^{g_2} \exp\left(-\frac{\delta E_{2j}}{kT}\right)} \cdot \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) \quad (3.35)$$

Où  $E_0$  est l'énergie entre les premiers niveaux Stark des multiplets 1 et 2 et  $\delta E_{ij} = E_{ij} - E_{i1}$  ( $1 \leq j \leq g_1$  pour  $i = 1$  et  $1 \leq j \leq g_2$  pour  $i = 2$ ) représente l'éclatement des niveaux Stark à l'intérieur d'un multiplet.

Selon cette relation, il est donc possible de construire un spectre de section efficace d'émission stimulée à partir d'un spectre de section efficace d'absorption mesuré. Pour cela, il est nécessaire de connaître la position des niveaux Stark des multiplets concernés en enregistrant les spectres d'absorption et d'émission à basse température.

La méthode de McCumber donne de bons résultats, à l'exception toutefois des sections efficaces situées dans le domaine des grandes longueurs d'onde. En effet, les derniers sous niveaux du fondamental sont faiblement peuplés thermiquement. Les sections efficaces d'absorption sont donc faibles dans le domaine des grandes longueurs d'onde et les sections efficaces d'émission calculées seront moins fiables.

En général, les sections efficaces d'absorption  $\sigma_a(\lambda)$  sont mesurées pour les transitions du multiplet fondamental vers les multiplets excités. Cette méthode ne permet donc pas de construire les spectres des sections efficaces d'émission stimulée entre deux multiplets excités. Pour cela, il est donc nécessaire de faire appel à la méthode de Fùchtbauer-Ladenburg qui utilise les spectres de fluorescence.

### 3.4.3 Méthode de Fùchtbauer-Ladenburg

La méthode de Fùchtbauer-Ladenburg permet de calculer la section efficace d'émission stimulée  $\sigma_e(\lambda)$  d'une transition donnée à condition d'en connaître le spectre de fluorescence  $I(\lambda)$  dans la matrice dopée (en unité arbitraire), l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  de cette matrice, la durée de vie radiative du niveau émetteur  $\tau_{rad}$  et le rapport de branchement  $\beta$  de la transition considérée.

La relation permettant de calculer  $\sigma_e(\lambda)$  à partir de ces différents paramètres est [25, 26] :

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 \beta}{8 \pi n(\lambda)^2 c \tau_{rad}} g(\lambda) = \frac{\beta}{8 \pi n(\lambda)^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (3.36)$$

Où  $g(\lambda)$  est la fonction de forme normalisée du spectre de fluorescence et est calculée à partir de l'intensité  $I(\lambda)$ .  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  représentent les bornes du spectre de fluorescence.

Une des hypothèses sur laquelle se base cette méthode est l'équipartition des populations à l'intérieur des niveaux Stark d'un multiplet. Cette condition n'étant déjà pas parfaitement vérifiée à température ambiante, elle interdit l'utilisation de la formule (3.36) pour le calcul de sections efficaces d'émission à basse température. D'autre part, l'incertitude de cette méthode repose principalement sur les approximations suivantes :

- La détermination précise du rapport de branchement  $\beta$  et de la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  de la transition considérée (reposant sur la seule analyse de Judd-Ofelt dont nous avons soulevé les limites).
- La déformation du spectre dans le domaine des courtes longueurs d'onde. Dans ce domaine, les bandes d'absorption et d'émission caractéristiques d'une transition se recouvrent partiellement : les photons peuvent donc être réabsorbés par les ions dopants. Ce point est d'autant plus critique que l'indice de réfraction de la matrice hôte est élevé. Pour limiter ce phénomène, il est conseillé d'enregistrer les spectres d'émission sur des poudres ou en surface de l'échantillon.



### 3.5 CONCLUSION

En matrice cristalline ou amorphe, la structure électronique des ions  $TR^{3+}$ , faiblement affectée par l'environnement, rend de nombreuses transitions optiques accessibles. Grâce à la protection offerte par les couches externes, les ions  $TR^{3+}$  se couplent peu aux vibrations de la matrice hôte et les durées de vie radiatives des niveaux excités sont donc relativement longues. Cela contribue à l'efficacité des ions  $TR^{3+}$  pour l'amplification.

Dans ce chapitre, nous avons abordé les différentes transitions induites par l'interaction des ions  $TR^{3+}$  avec les rayonnements électromagnétiques incidents. Afin de déterminer les paramètres nécessaires à la modélisation de l'amplification ou de l'effet laser, différentes techniques et méthodes d'analyses des propriétés spectroscopiques existent et sont décrites ici : l'analyse de Judd-Ofelt, la méthode de "Réciprocité" de McCumber et la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] M. J. Weber, "Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ ", *Physical Review*, 157 (2), **1967**, p. 262.
- [2] A. A. Kaminskii, *Laser crystals : Their physics and properties*, Springer-Verlag New York, **1990**.
- [3] L. A. Riseberg, H. W. Moos, "Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals", *Physical Review*, 174 (2), **1968**, p. 429.
- [4] M. J. Weber, "Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate", *Physical Review B*, 8 (1), **1973**, p. 54.
- [5] U. Hommerich, E. Nyein, J. A. Freeman, P. Amedzake, S. B. Trivedi, J. M. Zavada, "Crystal growth and optical properties of Dy-doped potassium lead bromide ( $\text{KPb}_2\text{Br}_5$ )", *Journal of Crystal Growth*, 287 (2), **2006**, p. 230.
- [6] M. C. Nostrand, R. H. Page, S. A. Payne, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, "Optical properties of  $\text{Dy}^{3+}$ - and  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ", *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 18 (3), **2001**, p. 264.
- [7] Y. Guimond, J. L. Adam, A. M. Jurdyc, H. L. Ma, J. Mugnier, B. Jacquier, "Optical properties of antimony-stabilized sulfide glasses doped with  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256&257, **1999**, p. 378.
- [8] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, J. A. Freitas, I. D. Aggarwal, I. K. Lloyd, "Structural investigation of chalcogenide and chalcohalide glasses using Raman spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248 (2-3), **1999**, p. 103.
- [9] N. P. Barnes, R. E. Allen, "Room Temperature Dy:YLF Laser Operation at  $4.34 \mu\text{m}$ ", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 27 (2), **1991**, p. 277.
- [10] J. L. Adam, "Lanthanides in non-oxide glasses", *Chemical Reviews*, 102 (6), **2002**, p. 2461.
- [11] V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, S. Inoue, C. Rivero, T. Cardinal, "Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325 (1-3), **2003**, p. 85.
- [12] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Schuurmans, "On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare-earth ions", *The Journal of Chemical Physics*, 78 (9), **1983**, p. 5317.
- [13] B. Henderson, G. F. Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, **1989**.
- [14] N. Bloembergen, "Solid State Infrared Quantum Counters", *Physical Review Letters*, 2 (3), **1959**, p. 84.
- [15] F. Auzel, "Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre", *Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences Série B*, 262 (15), **1966**, p. 1016.
- [16] B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", *Physical Review*, 127 (3), **1962**, p. 750.
- [17] G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", *The Journal of Chemical Physics*, 37 (3), **1962**, p. 511.

- [18] P. Le Boulanger, "Mesure d'absorption dans les états excités de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans des matériaux laser solides", Thèse de l'Université de Caen, **1998**.
- [19] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$ ", *The Journal of Chemical Physics*, 42 (11), **1965**, p. 3797.
- [20] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, Spectral energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanide  $\text{LaF}_3$ , Argonne National Laboratory, Argonne, **1977**.
- [21] P. Goldner, "Accuracy of the Judd-Ofelt theory", *Molecular Physics*, 101 (7), **2003**, p. 903
- [22] D. E. McCumber, "Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra", *Physical Review*, 136 (4A), **1964**, p. A954.
- [23] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke, "Infrared Cross-Section Measurements for Crystals Doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ ", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28 (11), **1992**, p. 2619.
- [24] M. J. F. Digonnet, E. Murphy-Chutorian, D. G. Falquier, "Fundamental Limitations of the McCumber Relation Applied to Er-Doped Silica and Other Amorphous-Host Lasers", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 38 (12), **2002**, p. 1629.
- [25] W. F. Krupke, M. D. Shinn, J. E. Marion, J. A. Caird, S. E. Stokowski, "Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet", *Journal of the Optical Society of America*, 3, **1986**, p. 102.
- [26] W. L. Barnes, R. I. Laming, E. J. Tarbox, P. R. Morkel, "Absorption and emission cross section of  $\text{Er}^{3+}$  doped silica fibers", *IEEE Journal of Quantum Electronics* 27 (4), **1991**, p. 1004.

# CHAPITRE 4

## SPECTROSCOPIE DE L'ION $\text{Er}^{3+}$ DANS LE VERRE $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$

4.1	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A TEMPERATURE AMBIANTE ET ANALYSE DE JUDD-OFELT .....	87
4.2	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET D'EMISSION BASSE TEMPERATURE .....	91
4.2.1	Dispositif expérimental .....	91
4.2.2	Détermination de la structure Stark.....	92
4.3	SPECTROSCOPIE D'EMISSION ET DYNAMIQUE DE FLUORESCENCE .....	94
4.3.1	Dispositifs expérimentaux .....	94
4.3.2	Influence du dopage .....	96
4.3.3	Influence des impuretés .....	101
4.3.4	Durées de vie des niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ , $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ .....	103
4.3.5	Sections efficaces d'émission .....	108
4.3.5.1	<i>Émission moyen infrarouge</i> .....	108
4.3.5.2	<i>Détermination des sections efficaces d'absorption à l'état excité</i> .....	109
4.3.6	Fluorescence des fibres 2S2G:Er <sup>3+</sup> .....	111
4.4	CONCLUSION .....	112



Les faibles énergies de phonon des verres de chalcogénures combinées à l'émission à 4,6  $\mu\text{m}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ), font du système  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$  un candidat sérieux pour la réalisation d'un amplificateur optique opérant dans le moyen infrarouge (cf. chapitre 1, § 1.3).

Avant d'entreprendre des tests laser, l'évaluation du potentiel laser de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  dans le verre  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$  peut se faire via la détermination de certains paramètres : sections efficaces d'absorption et d'émission, temps de vie radiatifs des niveaux excités, rapports de branchement ou encore efficacités quantiques des transitions. Ce chapitre combine donc l'étude des spectroscopies d'absorption et d'émission à l'analyse de la dynamique de fluorescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en matrice  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (ou 2S2G) afin d'en établir la "carte d'identité spectroscopique". Ce chapitre s'intéresse également à l'influence de facteurs tels que le choix du dopage et la présence d'impuretés sur les mécanismes de désexcitation des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans les verres de sulfures.

#### 4.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A TEMPERATURE AMBIANTE ET ANALYSE DE JUDD-OFELT

Le dispositif de mesure utilisé à température ambiante est un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer (lambda 9), couvrant une gamme spectrale qui s'étend de 185 à 3200 nm. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$  (verre dans lequel l'erbium a été introduit sous forme  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ) de 0,5 cm d'épaisseur et dopé à hauteur de 10000 ppm, soit  $1,16 \times 10^{20}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ .

La limite de transmission du verre 2S2G aux basses longueurs d'onde se situe vers 580 nm. Le spectre d'absorption de l'échantillon dopé  $\text{Er}^{3+}$  ne montre donc que quatre bandes d'absorption centrées sur 1532, 986, 810 et 663 nm. La Figure 4.1.1 représente la position des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en matrice 2S2G ainsi que les longueurs d'onde des transitions optiques entre les différents niveaux.

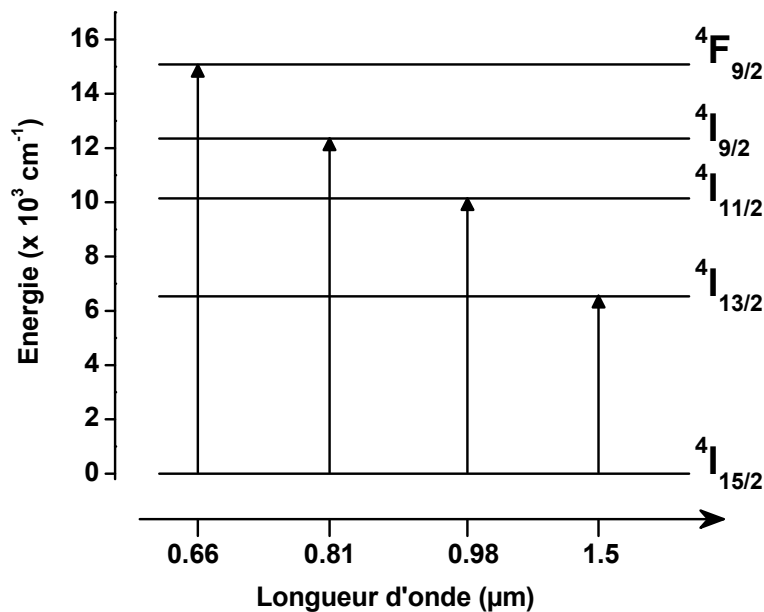


Figure 4.1.1 : Position des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en matrice 2S2G.

Après soustraction des réflexions de Fresnel et calibration du spectre d'absorption (cf. chapitre 3, § 3.3.1.1), on obtient les sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$  respectives des transitions  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  et  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  (Figure 4.1.2). A partir de ces mesures, l'analyse de Judd-Ofelt (cf. Chapitre 3, § 5.4) permet de déterminer les paramètres radiatifs de l'ion erbium en matrice 2S2G.

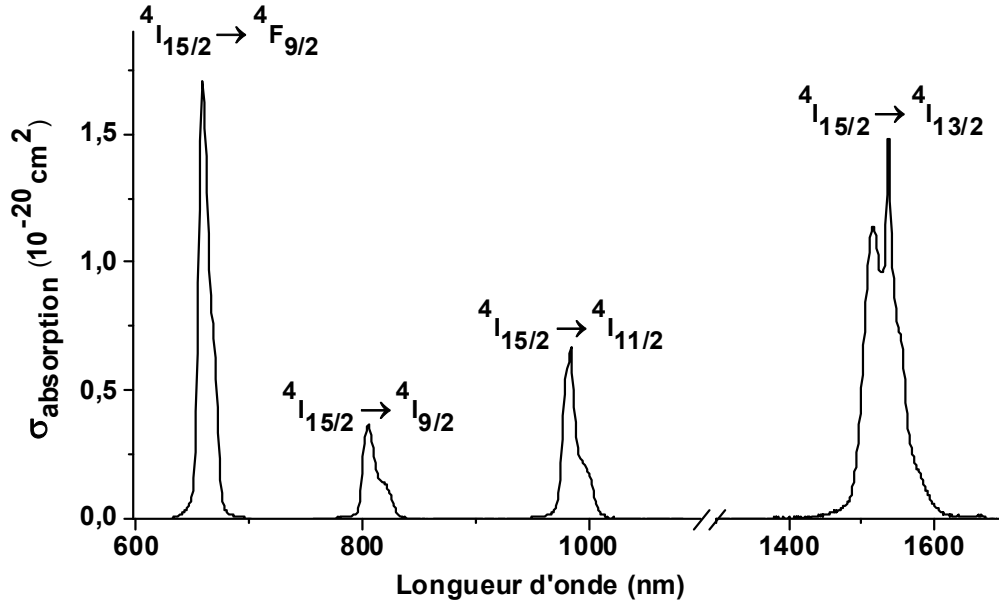


Figure 4.1.2 : Sections efficaces d'absorption de 2S2G:Er<sup>3+</sup>.

Dans un premier temps, en intégrant chacune des bandes d'absorption de la Figure 4.1.2, on détermine les forces de transitions totales  $(S_{JJ'}^{totale})^{mes}$  correspondant à ces quatre transitions (cf. chapitre 3, équations (3.28) et (3.30)). Les trois premières transitions observées sont essentiellement de nature dipolaire électrique, seule la transition  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  possède une contribution dipolaire magnétique non négligeable. Dans ce cas, la force de transition dipolaire magnétique  $(S_{JJ'}^{DM})^{calc}$  est calculée à partir de l'équation (3.28) et des éléments de matrice réduits de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  (Tableau 4.1.1). Elle est ensuite soustraite à la force de transition totale pour obtenir la force de transition dipolaire électrique mesurée  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ . Les forces de transitions dipolaires électriques mesurées pour chacune des absorptions de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre 2S2G sont résumées dans le Tableau 4.1.2.

Transition	$\lambda_{\text{moy}}$ (nm)	$[U^{(2)}]^2$	$[U^{(4)}]^2$	$[U^{(6)}]^2$	$[L+2S]^2$
$^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1532	0,01950	0,11734	1,43164	18,91644
$^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	986	0,02536	0,00012	0,39961
	$^4\text{I}_{13/2}$	2771	0,03268	0,16937	1,09615
$^4\text{I}_{9/2} \leftrightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	810	0	0,15664	0,00662
	$^4\text{I}_{13/2}$	1719	0,00031	0,00844	0,71238
	$^4\text{I}_{11/2}$	4529	0,00158	0,07211	0,16323
$^4\text{F}_{9/2} \leftrightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	663	0	0,55336	0,46835
	$^4\text{I}_{13/2}$	1168	0,00961	0,15757	0,08701
	$^4\text{I}_{11/2}$	2019	0,06712	0,00886	1,25737
	$^4\text{I}_{9/2}$	3623	0,12000	0,00585	0,04932

Tableau 4.1.1 : Éléments de matrice réduits des opérateurs  $\vec{L} + 2\vec{S}$  et  $U^{(t)}$  ( $t = 2, 4, 6$ ) de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

Les forces de transitions dipolaires électriques calculées  $(S_{JJ'}^{DE})^{\text{calc}}$  (Tableau 4.1.2) s'expriment à partir de l'équation (3.29) et des éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^{(t)}$  (Tableau 4.1.1, [1]).

Transition : $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	$\lambda_{\text{moy}}$ (nm)	$S_{\text{mes}}^{DE}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{\text{calc}}^{DE}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$^4\text{I}_{13/2}$	1532	2,410	2,402
$^4\text{I}_{11/2}$	986	0,756	0,762
$^4\text{I}_{9/2}$	810	0,468	0,409
$^4\text{F}_{9/2}$	663	2,027	2,045

Tableau 4.1.2 : Forces de transitions dipolaires électriques mesurées<sup>1</sup> et calculées pour  $2\text{S2G:Er}^{3+}$ .

Pour faire concorder les forces de transitions calculées  $(S_{JJ'}^{DE})^{\text{calc}}$  aux forces de transitions mesurées  $(S_{JJ'}^{DE})^{\text{mes}}$ , on ajuste le système constitué des équations (3.29) et (3.30) par la méthode des moindres carrés. Le meilleur accord est obtenu avec les paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) présentés dans le Tableau 4.1.3. Le faible écart type ( $\delta_{\text{rms}} = 0,06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) et la valeur positive du paramètre  $\Omega_2$  confirment la validité du jeu de paramètres de Judd-Ofelt obtenu.

<sup>1</sup> L'indice de réfraction aux longueurs d'onde considérées est calculé avec la relation  $n(\lambda) = 2,228 + 5,2 \cdot 10^4 / \lambda^2$ , déterminée à l'aide des valeurs d'indice mesurées par la technique du couplage par prisme à 632, 1301 et 1540 nm.



	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_6$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
2S2G [Ce travail]	8,75	2,55	1,35
$\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ [2]	9,51	2,26	1,04
$65\text{SiO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Na}_2\text{O}$ [3]	4,5	0,9	0,3
ZBLAN [4]	2,67	1,41	1,02

Tableau 4.1.3 : Paramètres de Judd-Ofelt déterminés dans différentes matrices dopées  $\text{Er}^{3+}$ .

On constate que les paramètres de Judd-Ofelt déterminés par Kadono sur le verre  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$  dopé  $\text{Er}^{3+}$  (Tableau 4.1.3) sont proches de ceux calculés dans ce travail pour le verre 2S2G. D'autre part, il est admis que l'importance du paramètre  $\Omega_2$  traduit le haut degré de covalence des liaisons dans la matrice hôte [4, 5]. L'évolution des paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  suivant la matrice considérée a un sens physique moins aisé à interpréter. Comparativement aux verres d'oxydes ou de fluorures, les verres de chalcogénures (comme le  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  et le  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$ ) se caractérisent par des liaisons très covalentes. Le paramètre  $\Omega_2$  est donc logiquement plus élevé dans les verres  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  et  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-La}_2\text{S}_3$  dopés  $\text{Er}^{3+}$  que dans le verre fluoré ZBLAN dopé  $\text{Er}^{3+}$  ou dans le verre oxyde  $65\text{SiO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Na}_2\text{O-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Une fois les paramètres  $\Omega_i$  déterminés, il est possible de calculer les paramètres radiatifs de l'erbium en matrice 2S2G : les probabilités de transition radiative ( $A_{ed}$  et  $A_{md}$ ), les rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) des différentes transitions du système  $2\text{S2G:Er}^{3+}$  sont résumées dans le Tableau 4.1.4.

Transition	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{moy}$ ( $\mu\text{m}$ )	$A_{ed}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{md}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$ (%)	$\tau_{rad}$ (ms)
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6528	1.531	431	115	100	1.8
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	10138	0.986	630	86.2	1.4
	$^4\text{I}_{13/2}$	3609	2.771	75	25	13.8
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	12346	0.810	745	80.4	1.1
	$^4\text{I}_{13/2}$	5817	1.719	174	18.8	
	$^4\text{I}_{11/2}$	2208	4.529	4	4	0.8
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	15083	0,663	7469	0	92,0
	$^4\text{I}_{13/2}$	8562	1,168	352	0	4,3
	$^4\text{I}_{11/2}$	4953	2,019	249	17	3,3
	$^4\text{I}_{9/2}$	2760	3,623	21	7	0,4

Tableau 4.1.4 : Paramètres spectroscopiques du système  $2\text{S2G:Er}^{3+}$  déduits de l'analyse de Judd-Ofelt.

La transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  présente un rapport de branchement de 100 %. La méthode de Fuchtbauer-Ladenburg "inversée" permet donc de déterminer la durée de vie radiative de ce niveau excité directement à partir de sa section efficace d'absorption intégrée [6] :

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = 8\pi c n^2 \frac{2J'+1}{2J+1} \int \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \quad (4.1)$$

Où  $2J+1$  et  $2J'+1$  sont les dégénérescences respectives des niveaux émetteur et fondamental,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte.

Avec la section efficace d'absorption mesurée Figure 4.1.2, l'équation (4.1) nous permet d'estimer la durée de vie radiative du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  à 1,8 ms. Ceci est en accord avec la valeur déterminée par l'analyse de Judd-Ofelt et permet de valider les résultats obtenus par cette méthode.

## 4.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET D'EMISSION BASSE TEMPERATURE

La détermination des sections efficaces d'émission ou d'absorption à l'état excité par la méthode de McCumber nécessite de connaître la position des niveaux Stark de l'ion terre rare dans la matrice hôte (cf. chapitre 3, § 3.4.2). Expérimentalement, leur position en énergie peut être déduite de mesures à basse température :

- L'absorption à basse température permet de scanner les transitions du premier niveau Stark du multiplet fondamental vers les différents sous niveaux des multiplets excités,
- L'émission, quant à elle, donne la position des sous niveaux du multiplet fondamental.

### 4.2.1 Dispositif expérimental

Afin de réaliser les mesures à basse température, les échantillons sont collés à l'aide d'une laque d'argent (bon conducteur thermique) sur le doigt froid d'un cryogénérateur (APD DE 202) équipé d'un compresseur (APD H 2). Ce dispositif permet de descendre à une température de 10 K.

Pour les mesures d'absorption, ce montage est positionné au niveau de l'image d'une lentille  $\text{CaF}_2$  du filament d'une lampe à iode à filament de tungstène (Oriel). Un laser Ti:Sa (Coherent 890), lui-même pompé par un laser  $\text{Ar}^+$  (Spectra Physics 2000), a servi de source excitatrice pour enregistrer les spectres de fluorescence. Les signaux transmis ou émis sont ensuite collectés par une lentille  $\text{CaF}_2$  et envoyés dans un monochromateur Jobin-Yvon HRS2 équipé d'un réseau de 600 traits par mm (0,5 nm de résolution spectrale). Une fois séparés en longueur d'onde, les signaux sont détectés par un photomultiplicateur (Hamamatsu R5108) ou, pour les signaux au-delà de 1  $\mu\text{m}$ , par un détecteur InGaAs (Hamamatsu G8605-21). Les détecteurs sont reliés à une détection synchrone (Stanford Research Systems, SR 830 DSP) connectée à un ordinateur. Pour s'affranchir du bruit extérieur, les signaux d'excitation sont hachés mécaniquement à une fréquence servant de référence pour la détection synchrone. Notons enfin que l'étalonnage en longueur d'onde du monochromateur est effectué à l'aide

du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure. Un schéma récapitulatif du dispositif expérimental est présenté Figure 4.2.3.

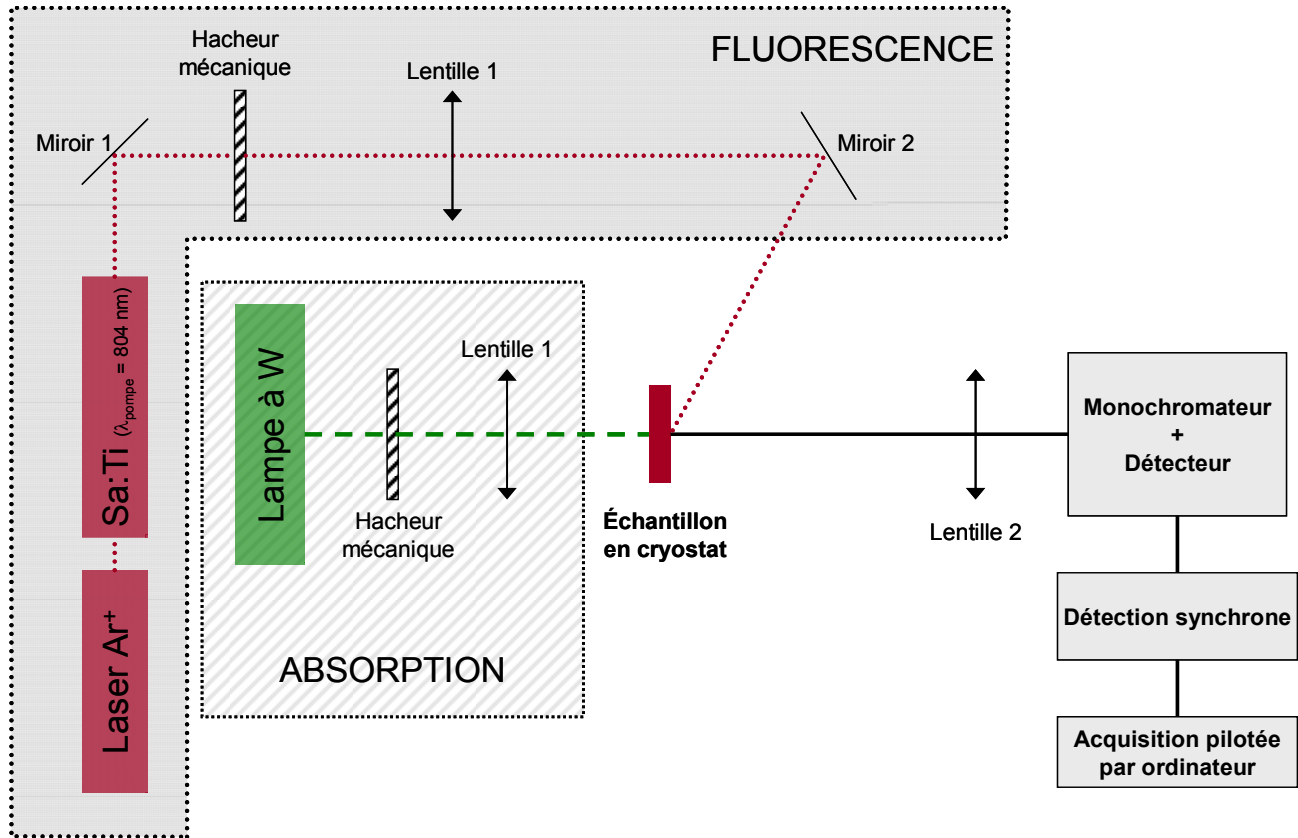


Figure 4.2.1 : Dispositif de mesure d'absorption et de fluorescence à basse température.

#### 4.2.2 Détermination de la structure Stark

Dans un multiplet, le peuplement des niveaux Stark est déterminé par la statistique de Boltzman. A basse température, l'énergie d'agitation thermique  $kT$  devient suffisamment faible pour que seul le niveau Stark fondamental du multiplet considéré soit peuplé. Le spectre d'absorption ou d'émission s'en trouve alors considérablement simplifié et il est possible de remonter à la position en énergie des différents sous niveaux.

Du fait de sa structure désordonnée, une matrice vitreuse présente une distribution de site pour les ions erbium relativement étendue. Or, le champ cristallin ressenti par la terre rare (donc la position des multiplets et leur éclatement Stark) varie d'un site à l'autre. La distribution de sites est alors à l'origine de l'élargissement inhomogène des transitions optiques. L'étude réalisée par Bigot *et al.* [7] sur la transition  $^4\text{I}_{15/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  a montré que dans le cas du verre 2S2G, l'environnement des ions erbium est uniforme et ne présente qu'une légère déformation d'un site à l'autre. Dans le verre 2S2G, l'élargissement inhomogène est donc faible (deux fois moins fort que pour un verre d'aluminosilicate). De plus, il est reconnu que le site de la terre rare présente une symétrie relativement basse de type  $\text{C}_{2v}$  conduisant à une levée de dégénérescence totale des sous niveaux. Ainsi,

la détermination de la position moyenne en énergie des niveaux Stark peut se faire en décomposant les bandes d'absorption ou d'émission à basse température du multiplet considéré par une somme de fonctions gaussiennes. Et, le nombre de fonctions gaussiennes utilisé pour la décomposition est fixé comme étant le nombre de niveaux Stark constituant le multiplet considéré.

Les positions en énergie des niveaux Stark du système  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$  sont résumées dans le Tableau 4.2.1. La Figure 4.2.2 représente les sections efficaces d'absorption à basse température du verre et a permis la détermination de la structure des multiplets excités. Pour la structure du niveau fondamental, nous avons utilisé le spectre de fluorescence de la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  présenté Figure 4.2.3.

Multiplet	Dégénérescence	Positions en énergie ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^4\text{I}_{15/2}$	8	0, 7, 32, 48, 74, 146, 199, 233
$^4\text{I}_{13/2}$	7	6504, 6511, 6547, 6591, 6619, 6649, 6677
$^4\text{I}_{11/2}$	6	10144, 10166, 10186, 10209, 10230, 10245
$^4\text{I}_{9/2}$	5	12304, 12364, 12395, 12442, 12474
$^4\text{F}_{9/2}$	5	15081, 15157, 15192, 15230, 15310

Tableau 4.2.1 : Positions expérimentales des sous-niveaux Stark de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ .

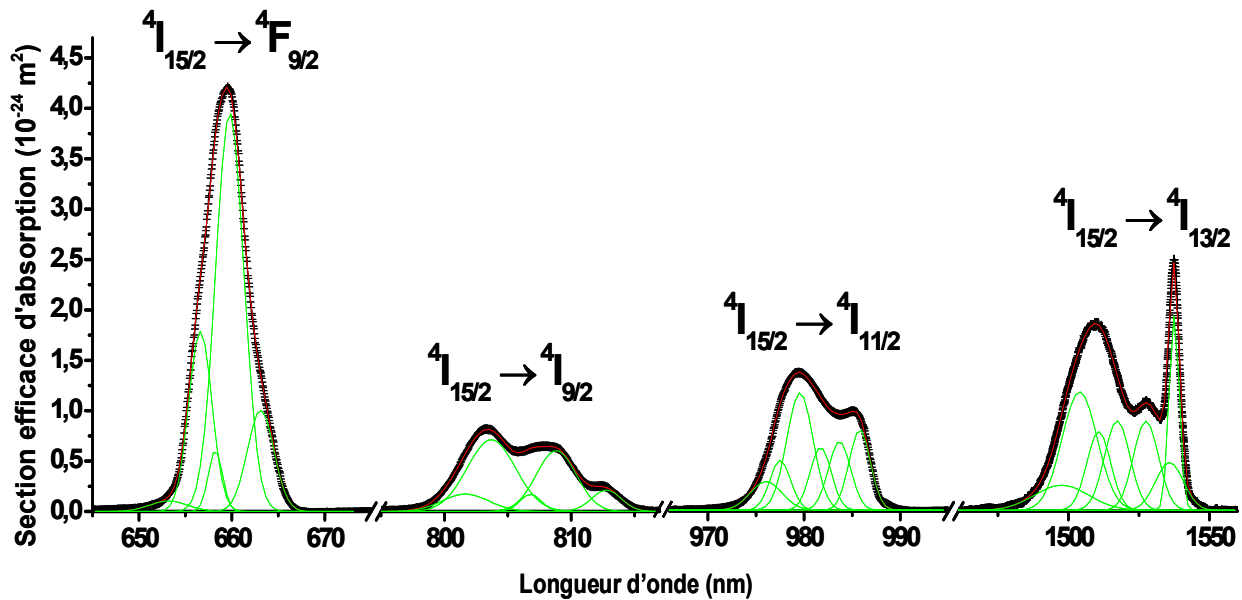


Figure 4.2.2 : Spectre d'absorption de  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$  à basse température (10 K).

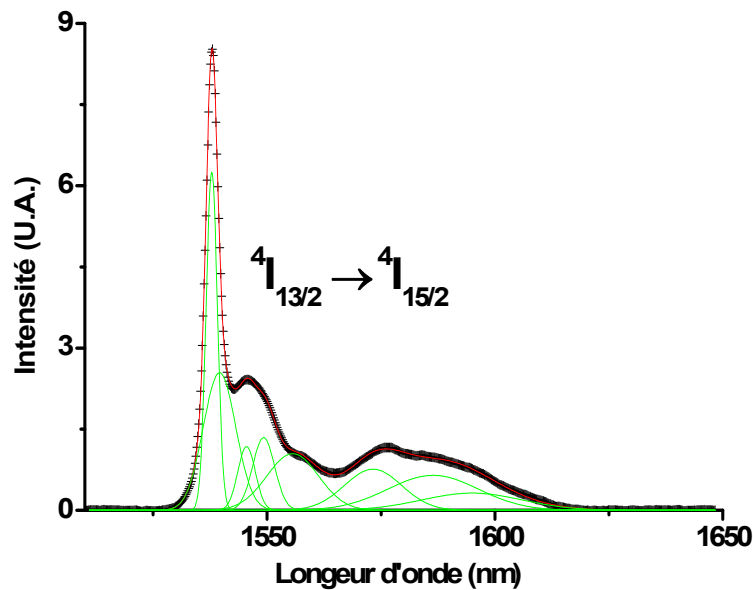


Figure 4.2.3 : Spectre de fluorescence à basse température (10 K) du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  pour une excitation à 800 nm de  $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$ .

Comparativement aux verres d'aluminosilicates ou de fluorures, l'éclatement Stark global du niveau  $^4\text{I}_{15/2}$  est réduit dans le verre 2S2G ( $233\text{ cm}^{-1}$  pour le verre 2S2G,  $330\text{ cm}^{-1}$  pour un verre d'aluminosilicate et  $315\text{ cm}^{-1}$  pour un verre de fluorure [7]). Ceci suggère que le champ cristallin est plus faible dans les verres de sulfures.

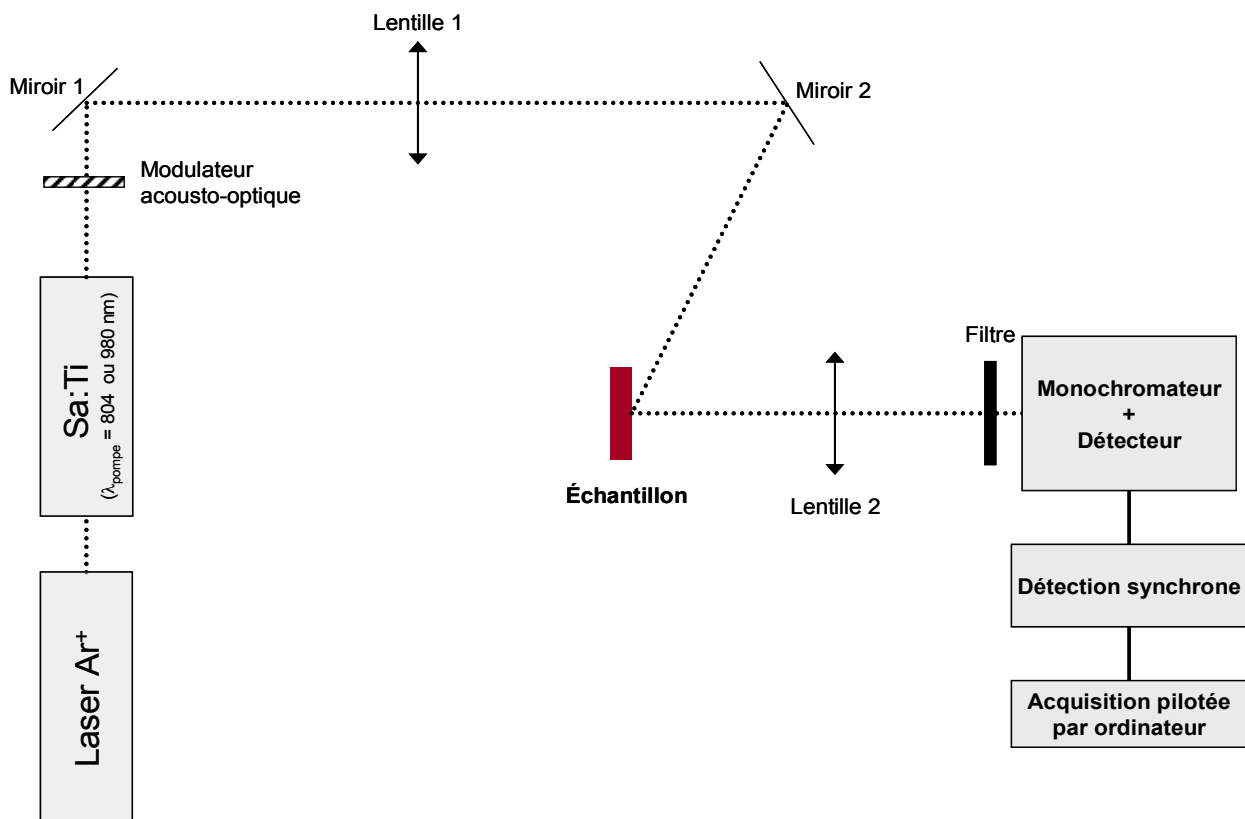
### 4.3 SPECTROSCOPIE D'EMISSION ET DYNAMIQUE DE FLUORESCENCE

#### 4.3.1 Dispositifs expérimentaux<sup>1</sup>

Le dispositif de mesure utilisé pour l'enregistrement des spectres de photoluminescence est schématisé Figure 4.3.1. Pour exciter les ions  $\text{Er}^{3+}$ , un faisceau laser (Sa:Ti à 804 nm ou 980 nm) est soit, focalisé en surface d'un échantillon massif avec une lentille en  $\text{SiO}_2$  soit, couplé dans une fibre dopée à l'aide d'un objectif de microscope. La luminescence émise est alors récoltée par une lentille en  $\text{CaF}_2$  puis focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Jobin-Yvon HRS2 ou Oriel 77200 1/4 m) équipé d'un réseau adapté à la gamme de longueur d'onde étudiée. L'utilisation d'un filtre à l'entrée du monochromateur permet de couper les résidus de pompe et les signaux optiques parasites. Le choix du détecteur va lui aussi dépendre du domaine de longueur d'onde à étudier : le photomultiplicateur s'utilise de 0,4 à  $1\text{ }\mu\text{m}$ , la photodiode InGaAs de 1 à  $1,6\text{ }\mu\text{m}$  et la photodiode InSb Judson J10D, optimisée pour la zone 1,5-5  $\mu\text{m}$ , peut descendre jusqu'à 0,9  $\mu\text{m}$ . La fréquence de modulation imposée au faisceau de pompe par le modulateur acousto-optique est utilisée comme référence pour la détection synchrone reliée aux détecteurs.

<sup>1</sup> Les mesures de fluorescence ont été réalisées en collaboration avec Jean-Louis Doualan du Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP) à l'ENSICAEN.

Notons que pour déterminer précisément les sections efficaces d'émission des transitions en moyen infrarouge, l'intégralité du montage optique est placée sous atmosphère contrôlée (enceinte sous balayage d'azote sec). Cependant, en configuration fibre, l'encombrement du montage est trop important : seul l'intérieur du monochromateur (partie du trajet optique la plus longue) est maintenu sous atmosphère d'azote. D'autre part, la réponse spectrale des détecteurs dépend de la longueur d'onde. Il est donc nécessaire de calibrer les spectres d'émission des échantillons analysés avec les spectres d'émission d'un corps noir (lampe blanche pour le visible et le pIR et source thermique pour le mIR).



**Figure 4.3.1 : Dispositif de mesure des spectres de fluorescence.**

Les déclins de fluorescence sont enregistrés en excitant les échantillons à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique (OPO GWU modèle C-355) large bande, accordable entre 400 et 2400 nm, et pompé par un YAG:Nd<sup>3+</sup> déclenché et triplé en fréquence (355 nm). Ce système génère des impulsions courtes (5 à 6 ns) à une fréquence de 10 Hz et une énergie de 3 mJ/impulsion. La fluorescence obtenue par excitation résonante, est récoltée par une lentille en CaF<sub>2</sub> qui focalise le signal sur la fente du monochromateur. Le signal est ensuite détecté puis amplifié et finalement visualisé sur un oscilloscope Tektronik modèle TDS 230 de 200 MHz de bande passante. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, chaque déclin de fluorescence est moyenné sur 3 × 512 acquisitions.

Pour limiter la réabsorption (cf. 4.3.2), les déclin de fluorescence des niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  sont enregistrés sur des échantillons à l'état pulvérulent ou sous forme d'éclats de verre. Pour déterminer la durée de vie  $\tau_{mes}$  de chacun des niveaux, les courbes de fluorescence sont ajustées sur une simple exponentielle d'équation :

$$I(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{mes}}\right) \quad (4.2)$$

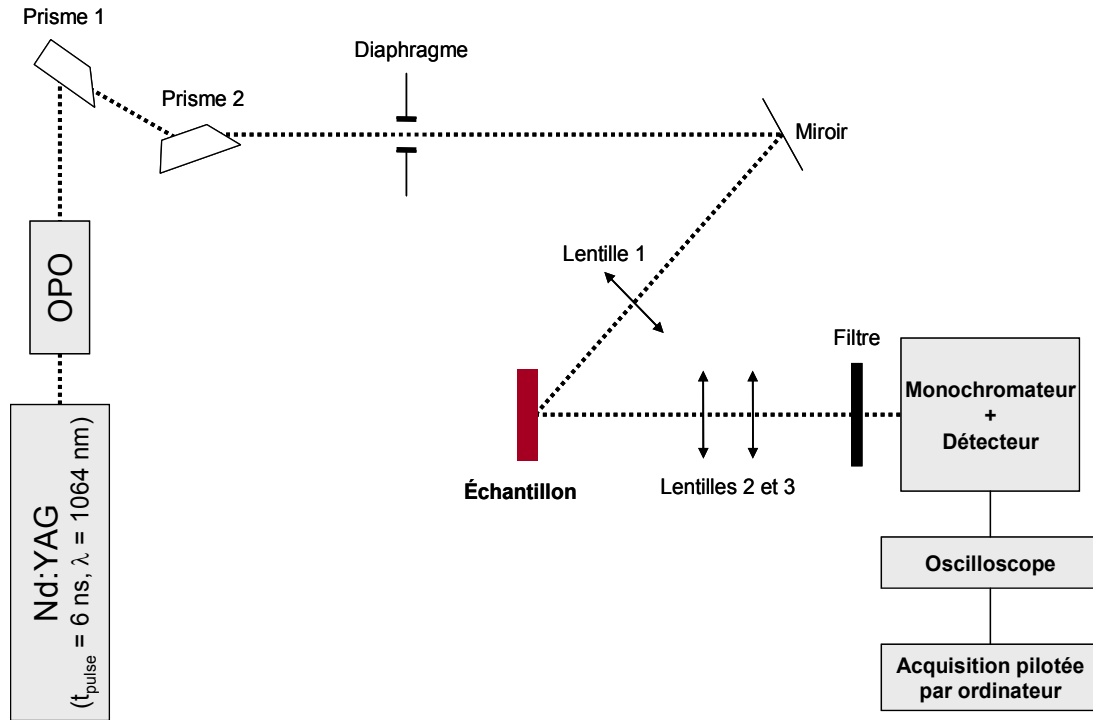


Figure 4.3.2 : Dispositif d'acquisition des déclin de fluorescence.

### 4.3.2 Influence du dopage

La nature du dopant joue un rôle sur les propriétés de fluorescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre 2S2G. En effet, le degré d'oxydation de l'erbium dans le réactif utilisé pour la synthèse des verres dopés et la concentration de la terre rare peuvent plus ou moins favoriser les phénomènes de réabsorption et de transferts d'énergies. Pour réaliser cette étude, des échantillons de verre 2S2G dopés avec plusieurs concentrations d'erbium (500, 1000, 5000 et 10000 ppm) ont été synthétisés avec deux dopants de nature chimique différente (cf. Chapitre 2) : l'erbium métallique (noté Er:M) et le sulfure d'erbium (noté Er:S).

A cause de leurs indices de réfraction élevés, les phénomènes de réabsorption sont plus importants dans les verres de chalcogénures [8] que dans les verres de silice. Les transitions mettant en jeu le niveau fondamental ou les niveaux excités de durées de vie importantes en sont d'autant plus affectées. Pour illustrer ce phénomène, nous nous sommes intéressés à la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Comme le montre la Figure 4.3.3, pour un échantillon

2S2G faiblement dopé  $\text{Er}:\text{M}$ , le recouvrement est important entre la bande d'émission et la bande d'absorption impliquant les niveaux  $^4\text{I}_{13/2}$  et  $^4\text{I}_{15/2}$ . À mesure que la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  augmente dans le milieu, le phénomène de réabsorption s'amplifie et le recouvrement des bandes entraîne une déformation du spectre d'émission aux courtes longueurs d'onde (Figure 4.3.4). De même, à cause des phénomènes de réabsorption, les durées de vie effectives des niveaux excités ont tendance à être surestimées [9] : sur la Figure 4.3.4, on voit clairement l'augmentation des durées de vie avec la concentration. Une façon de minimiser ces artéfacts de mesure est de travailler sur des échantillons peu dopés (500 à 1000 ppm) et de faible épaisseur (éclats de verre ou poudre).

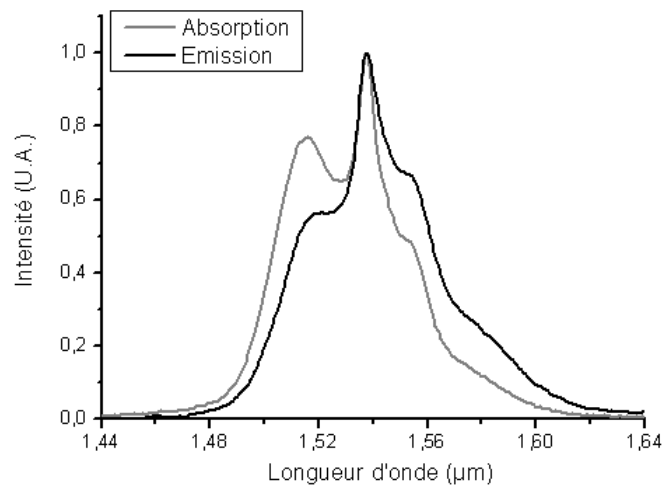


Figure 4.3.3 : Spectres d'absorption  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  (en gris) et d'émission  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (en noir,  $\lambda_{\text{pompe}} = 804 \text{ nm}$ ) d'un échantillon 2S2G dopé 1000 ppm  $\text{Er}:\text{M}$ .

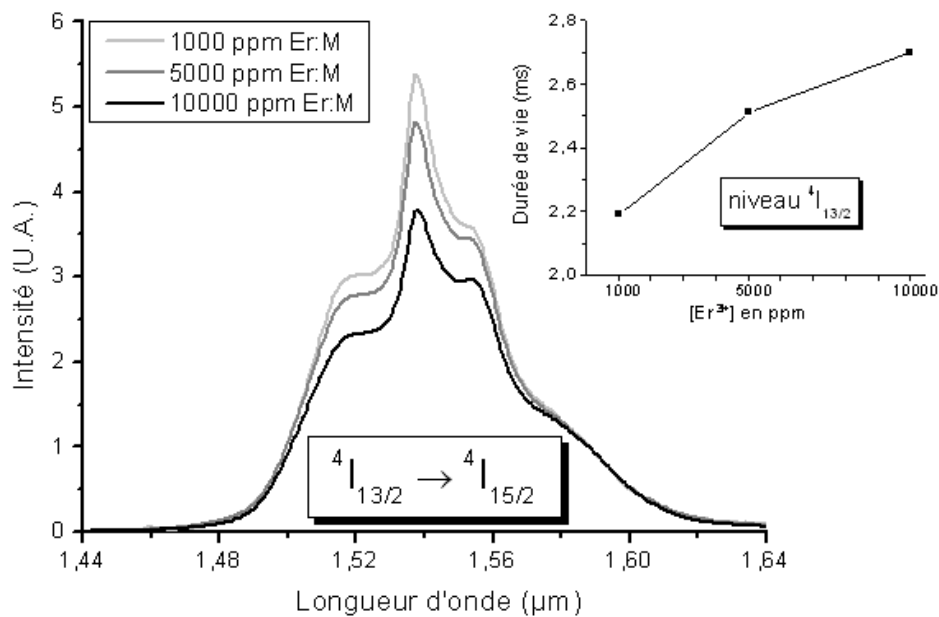
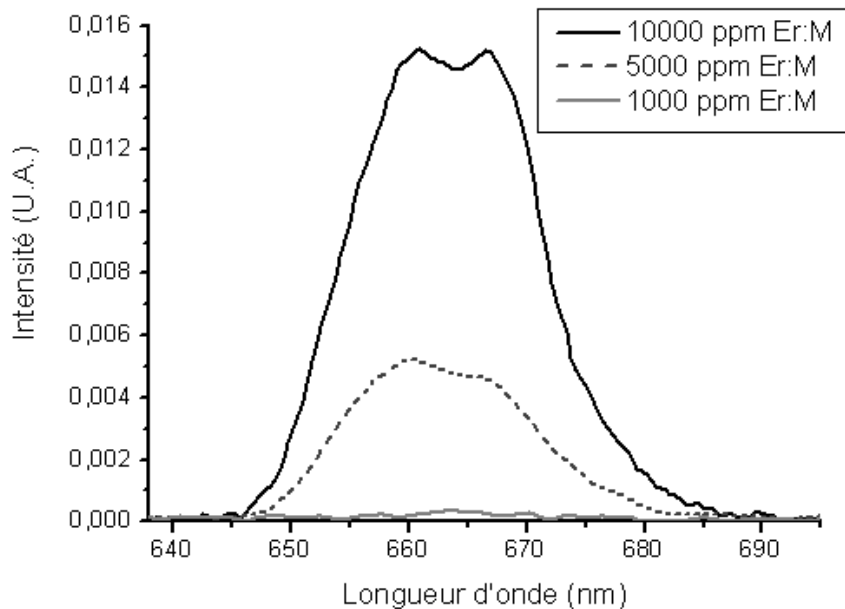


Figure 4.3.4 : Spectres d'émission  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (normalisés à  $1,588 \mu\text{m}$ ) et durées de vie effectives du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  pour différents échantillons 2S2G dopés 1000, 5000 et 10000 ppm  $\text{Er}:\text{M}$ .  $\lambda_{\text{pompe}} = 804 \text{ nm}$ .



L'augmentation du taux de dopage favorise les phénomènes de réabsorption et, à cause de la diminution de la distance Er-Er, les transferts non radiatifs entre ions erbium. De plus, les travaux de Aitken *et al.* [10] mentionnent que dans les verres de chalcogénures, l'augmentation du taux de dopage peut entraîner la formation d'agrégats d'ions terres rares. Ces phénomènes de transferts d'énergie peuvent être à l'origine de luminescence anti-Stokes. En effet, lorsque le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  est excité à 980 nm, certains échantillons fluorescent autour de 800 nm (transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) et de 660 nm (transition  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). La Figure 4.3.5 montre effectivement que, dans des conditions expérimentales identiques, l'émission à 660 nm s'intensifie avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ . D'autre part, à basse température, le band-gap du verre 2S2G se décalant légèrement vers les courtes longueurs d'onde, en excitant les échantillons dopés à 980 nm, on voit une légère fluorescence verte provenant du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  à l'œil nu.



**Figure 4.3.5 : Spectres d'émission  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  avec  $\lambda_{\text{pompe}} = 980$  nm. Les différents échantillons 2S2G sont dopés 1000, 5000 et 10000 ppm Er:M.**

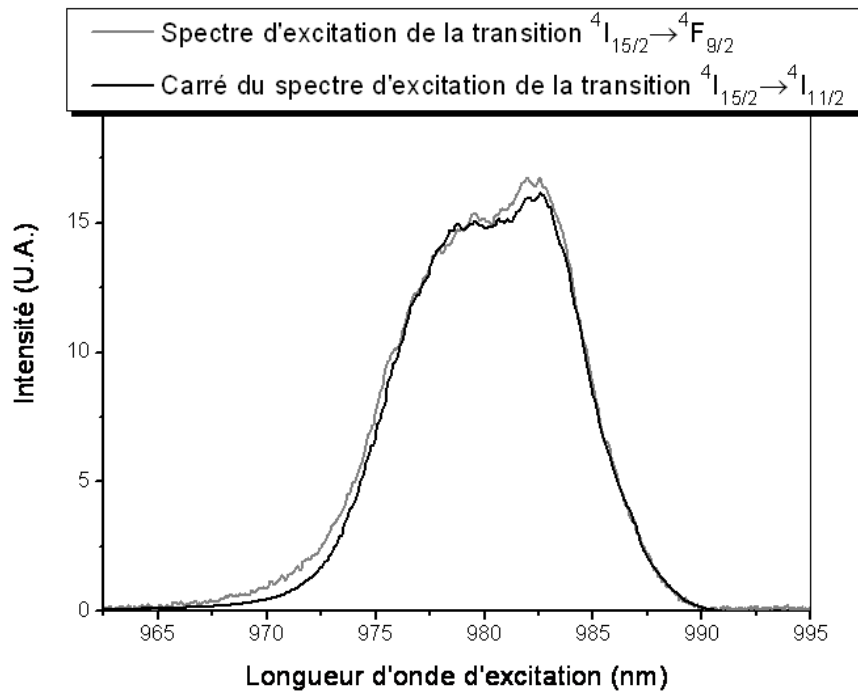
Deux hypothèses permettent d'expliquer la présence de bandes d'émission à 660 et 800 nm quand les ions  $\text{Er}^{3+}$  sont excités à 980 nm : le transfert d'énergie par up-conversion entre ions  $\text{Er}^{3+}$  voisins et l'absorption dans l'état excité de deux photons de pompe sur le même ion. Dans les deux cas, l'absorption successive de deux photons à 980 nm peuple le niveau  $^4\text{F}_{7/2}$  qui se désexcite non radiativement le niveau  $^4\text{S}_{3/2}$ , lequel relaxe en partie vers le niveau  $^4\text{F}_{9/2}$ . En considérant les équations de population de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en matrice 2S2G et plus précisément celles des niveaux  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$  et  $^4\text{I}_{11/2}$ , on peut distinguer les deux phénomènes :

- Dans l'état excité, deux photons de pompe sont absorbés séquentiellement par deux multiplets différents ( $^4\text{I}_{15/2}$  puis  $^4\text{I}_{11/2}$ ) sur le même ion. Le spectre d'excitation de la fluorescence du niveau  $^4\text{F}_{9/2}$  qui en

résulte sera donc caractérisé par une structure complexe résultant du produit des sections efficaces des deux absorptions  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$

- Par contre, dans le cas d'un transfert d'énergie par up-conversion entre deux ions, le processus ne dépend que de la densité d'ions dans l'état excité  $^4\text{I}_{11/2}$ . Par conséquent, le spectre d'excitation du niveau  $^4\text{F}_{9/2}$  attendu doit uniquement reproduire la forme du carré de la section efficace d'absorption  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ .

Pour des raisons techniques, nous n'avons pas eu la possibilité d'enregistrer le spectre d'excitation de la transition  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ . En revanche, pour un verre riche en ions  $\text{Er}^{3+}$  (10000 ppm), la Figure 4.3.6 montre que le spectre d'excitation de la transition  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  reproduit bien la forme du carré du spectre d'excitation de la transition  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ .



**Figure 4.3.6 :** Spectres d'excitation des transitions  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{détection}} = 663 \text{ nm}$ ) et  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  ( $\lambda_{\text{détection}} = 1 \mu\text{m}$ ) pour un échantillon 2S2G dopé 10000 ppm Er:M.

L'hypothèse d'un transfert d'énergie par up-conversion entre ions  $\text{Er}^{3+}$  voisins semble donc fortement probable : le schéma de transfert envisagé est présenté Figure 4.3.7.

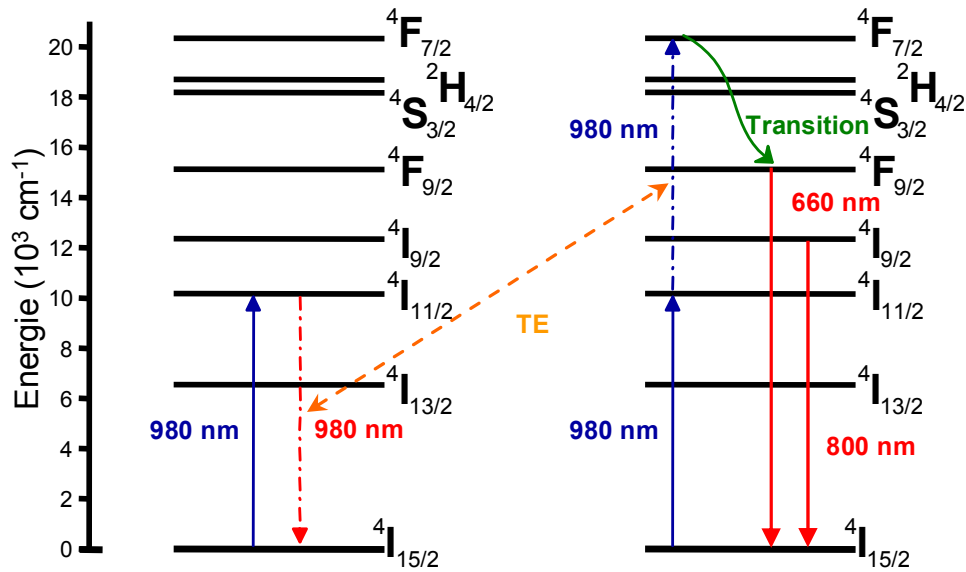


Figure 4.3.7 : Schéma représentant le transfert d'énergie entre deux ions  $\text{Er}^{3+}$  à l'origine des émissions à 660 et 800 nm pour  $\lambda_{\text{pompe}} = 980 \text{ nm}$ .

D'autre part, sur la Figure 4.3.8, on remarque qu'à taux de dopage similaires et pour des conditions expérimentales identiques, les transferts d'énergie permettant de peupler le niveau  $^4\text{F}_{9/2}$  sont plus importants lorsque l'erbium est introduit dans la matrice vitreuse sous forme métallique. On peut penser que dans le verre de sulfure 2S2G la dispersion des ions  $\text{Er}^{3+}$  est améliorée par l'utilisation du sulfure d'erbium  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .

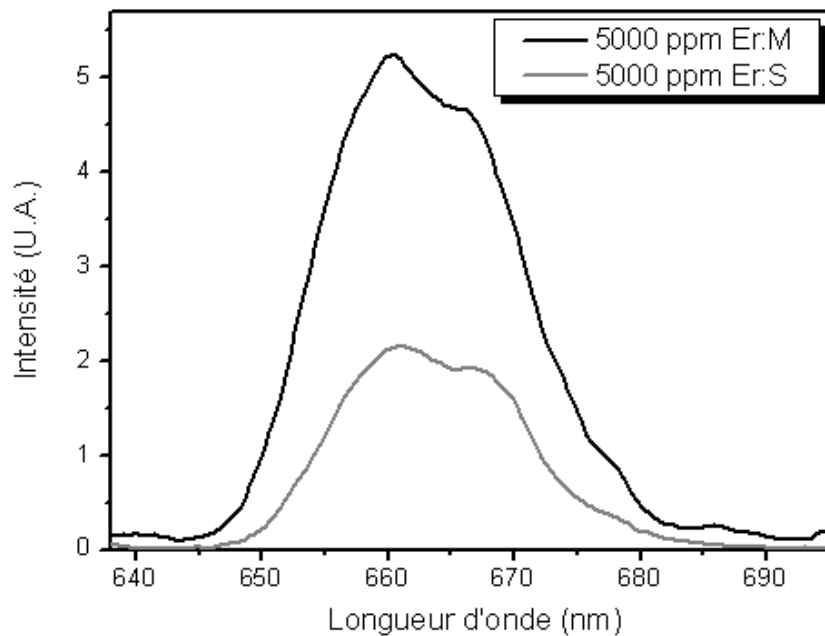


Figure 4.3.8 : Spectres d'émission  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (avec  $\lambda_{\text{pompe}} = 980 \text{ nm}$ ) de deux échantillons 2S2G dopés 5000 ppm Er:M pour l'un et Er:S pour l'autre.

### 4.3.3 Influence des impuretés

Malgré la grande pureté des éléments utilisés et les précautions prises lors de la synthèse des verres de chalcogénures dopés, certaines impuretés subsistent (cf. Chapitre 2). Parmi ces impuretés, l'hydrogène et le carbone via les vibrations des liaisons S-H ( $\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ ) et C-S ( $\sim 2030 \text{ cm}^{-1}$ ), peuvent nuire à l'efficacité de fluorescence de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  ( $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ ) des ions  $\text{Er}^{3+}$  [11].

L'hydrogène contenu dans les verres 2S2G dopés  $\text{Er}^{3+}$  provient essentiellement du soufre élémentaire utilisé lors de la synthèse. Selon le degré de purification du soufre, nous sommes parvenus à préparer des échantillons de verre 2S2G dopés Er:M ou Er:S avec des concentrations en groupement SH (noté [SH]) variées. Pour ces différentes concentrations, nous avons étudié la variation des spectres d'émission des transitions  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (Figure 4.3.9) et l'évolution des durées de vie effectives des niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  (Figure 4.3.10). On remarque que l'augmentation de la concentration en SH entraîne une intensification de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  au détriment de la transition  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ . Les échantillons de verres 2S2G dopés contiennent moins de groupements SH ( $< 100 \text{ ppm}$ ) que d'ions  $\text{Er}^{3+}$  (1000 à 10000 ppm). On peut donc penser que deux populations d'ions  $\text{Er}^{3+}$  coexistent dans la matrice. Les ions  $\text{Er}^{3+}$  susceptibles d'être influencés par la présence dans leur environnement proche de groupement SH relaxent non radiativement du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$  vers le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  (Figure 4.3.12). Notons que ce processus non radiatif se traduit par une diminution des valeurs de durées de vie effectives des niveaux excités de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  pour des concentrations en SH supérieures à 100 ppm.

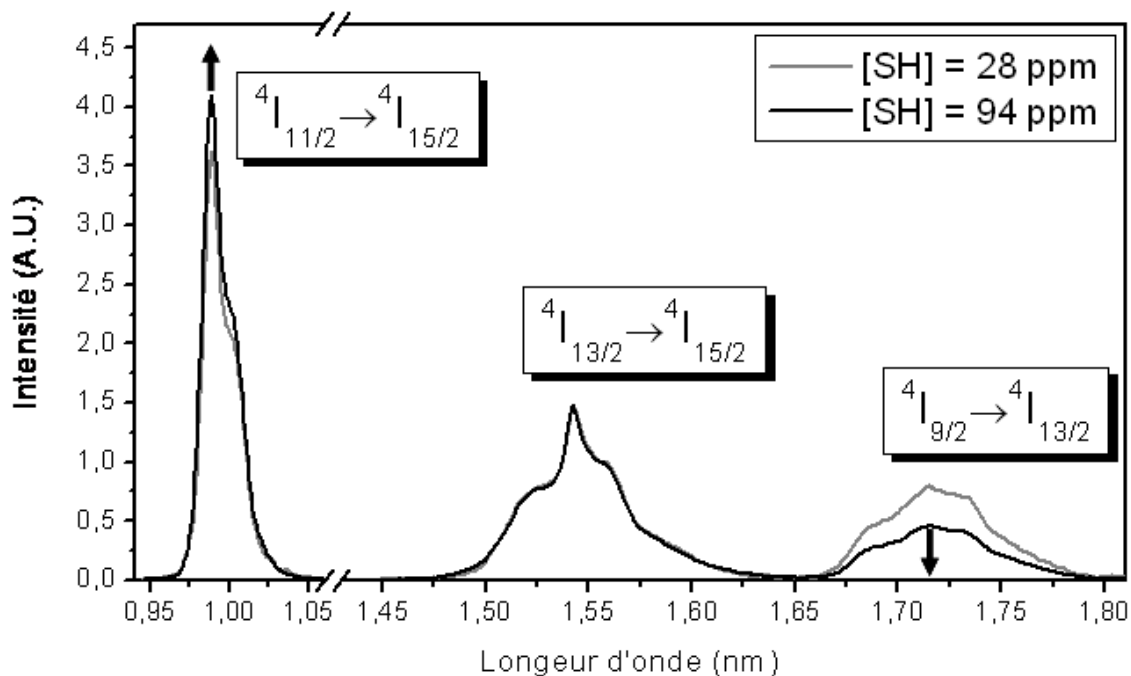


Figure 4.3.9 : Spectres d'émission PIR (normalisés à 1,588  $\mu\text{m}$ ) d'échantillons 2S2G dopés 1000 ppm Er:M avec différentes concentrations [SH] ( $\lambda_{\text{pompe}} = 804 \text{ nm}$ ).

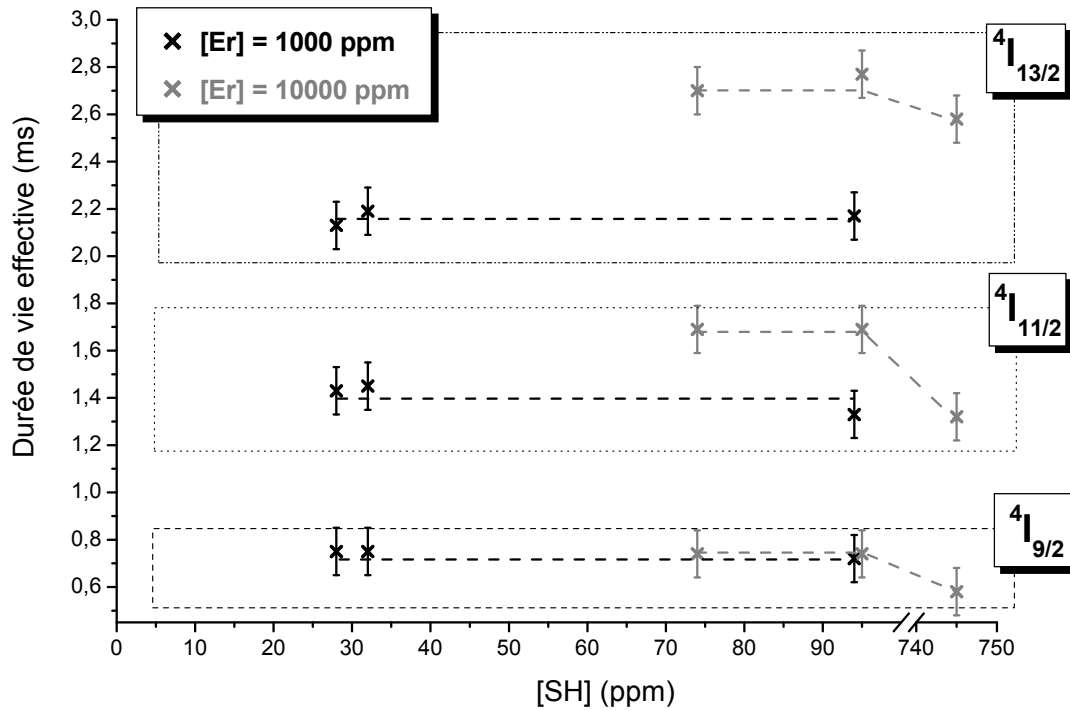


Figure 4.3.10 : Evolution des durées de vie effective des niveaux  $4I_{9/2}$ ,  $4I_{11/2}$  et  $4I_{13/2}$  avec la concentration [SH] pour des échantillons dopés 1000 et 10000 ppm Er:M.

Nous avons mentionné plus haut que les groupements C-S peuvent également contribuer à la désexcitation non radiative  $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  (Figure 4.3.12). Dans le chapitre 2, nous avons vu que les terres rares métalliques montre une grande affinité pour le carbone. Il paraît donc évident que la probabilité de trouver une impureté carbonée à proximité des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans les verres 2S2G dopés Er:M est plus grande que dans les échantillons dopés Er:S. L'évolution des fluorescences à 980 nm, 1,5 et 1,7  $\mu\text{m}$  observé Figure 4.3.11 est cohérente avec cette hypothèse. Pour des taux de dopage et de SH identiques, la transition  $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  est plus faible et la transition  $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  plus intense dans l'échantillon dopé Er:M que dans le verre dopé Er:S. Un dosage de la teneur en carbone de chaque échantillon permettrait d'étayer davantage cette hypothèse.

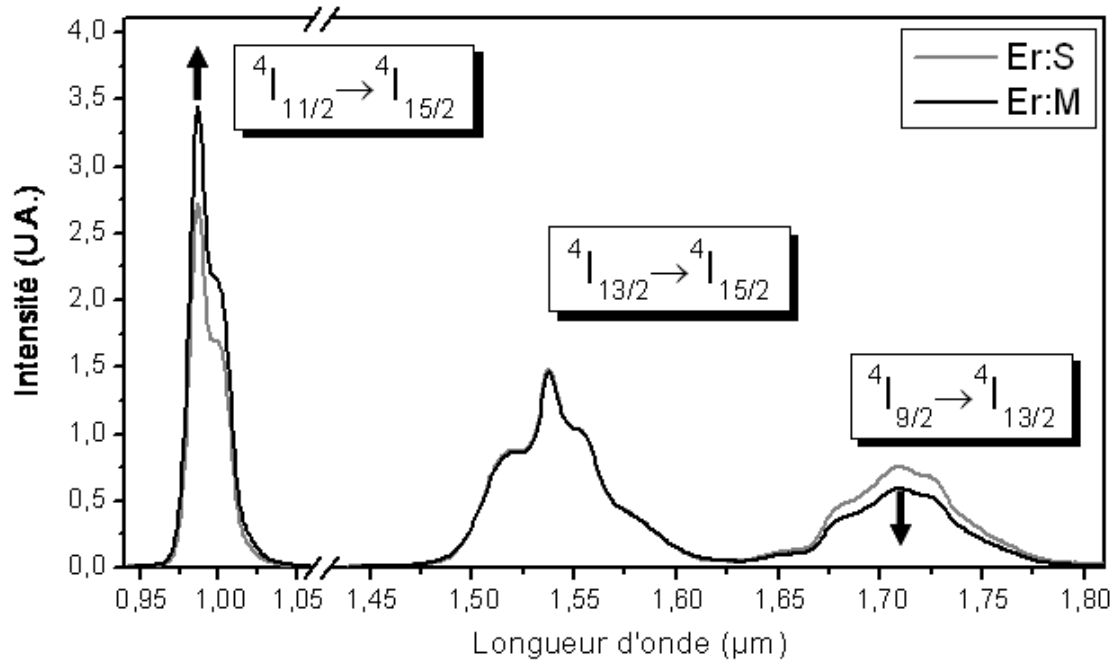


Figure 4.3.11 : Spectres d'émission pIR (normalisés à 1,588  $\mu\text{m}$ ) d'échantillons 2S2G dopés 5000 ppm Er:M pour l'un et Er:S pour l'autre ( $\lambda_{\text{pompe}} = 804 \text{ nm}$  et  $[\text{SH}] = 40 \pm 3 \text{ ppm}$ ).

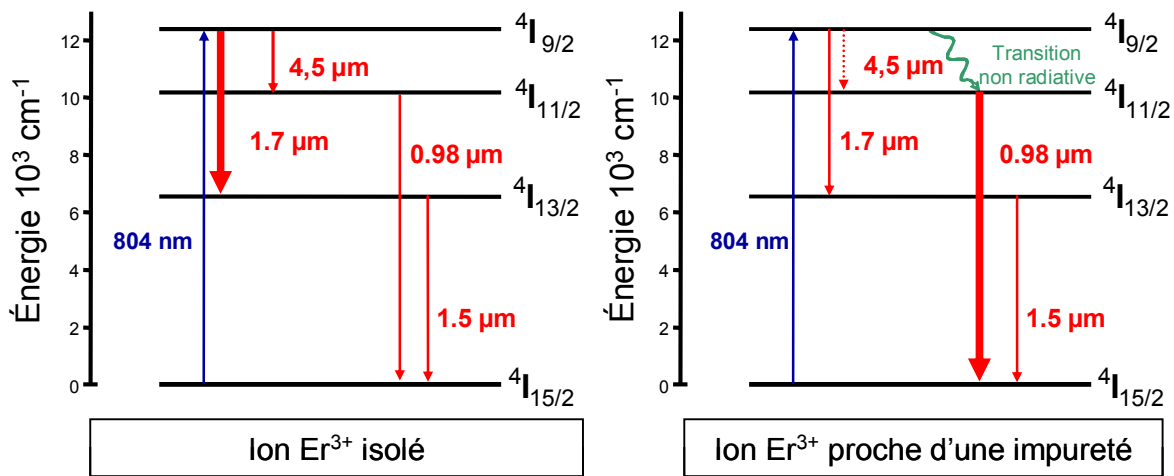


Figure 4.3.12 : Chemins de désexcitation des ions  $\text{Er}^{3+}$  pompés à 804 nm en fonction de leur environnement.

#### 4.3.4 Durées de vie des niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ , $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$

Afin de limiter les processus de transferts d'énergie et de réabsorption (cf. § 4.3.2 et § 4.3.3), les déclins de fluorescence des niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  présentés ci-dessous ont été enregistrés sur un échantillon 2S2G faiblement dopé au sulfure d'erbium ( $[\text{Er}^{3+}] = 500 \text{ ppm}$ ) et présentant un taux d'impuretés modéré ( $[\text{SH}] < 30 \text{ ppm}$ ).

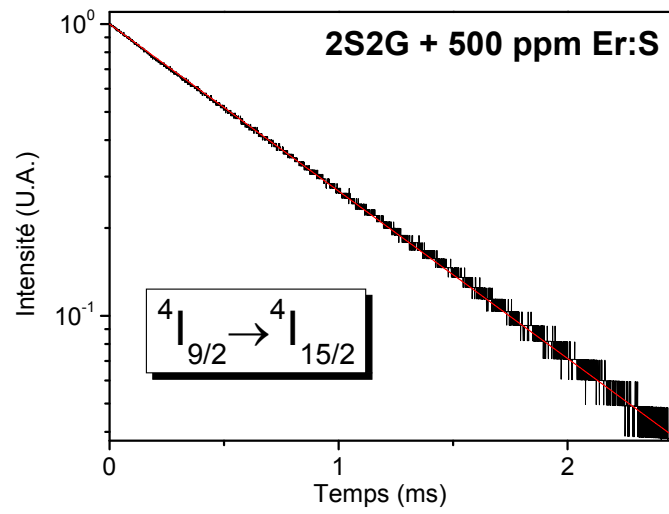


Figure 4.3.13 : Déclin de fluorescence à 804 nm de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans un verre 2S2G dopé 500 ppm Er:S ( $\tau_{\text{mes}} = 0,7$  ms).

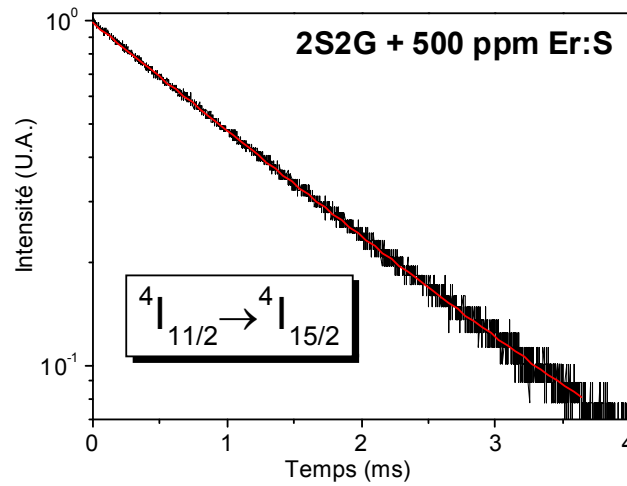


Figure 4.3.14 : Déclin de fluorescence à 980 nm de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans un verre 2S2G dopé 500 ppm Er:S ( $\tau_{\text{mes}} = 1,4$  ms).

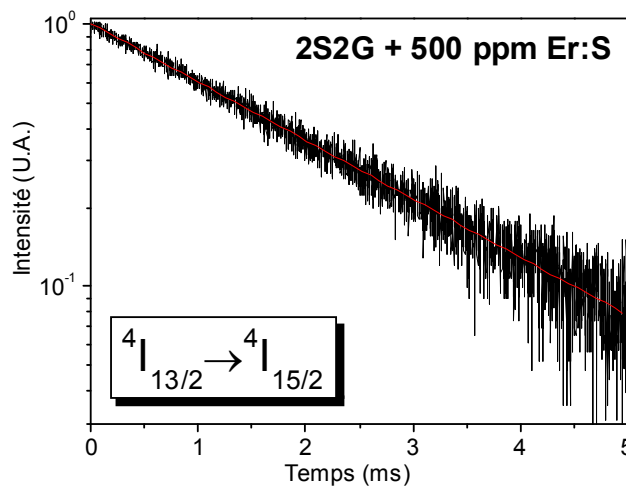


Figure 4.3.15 : Déclin de fluorescence à 1,5  $\mu\text{m}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans un verre 2S2G dopé 500 ppm Er:S ( $\tau_{\text{mes}} = 1,9$  ms).

Le Tableau 4.3.1 compare, les durées de vie mesurées  $\tau_{mes}$  des niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  aux durées de vie radiatives  $\tau_{rad}$  calculées par la méthode de Judd-Ofelt correspondantes (cf. § 4.1).

Multiplet	$\tau_{mes}$ (ms)	$\tau_{rad}$ (ms)
$^4\text{I}_{13/2}$	$1,9 \pm 0,1$	1,8
$^4\text{I}_{11/2}$	$1,4 \pm 0,1$	1,4
$^4\text{I}_{9/2}$	$0,7 \pm 0,1$	1,1

**Tableau 4.3.1 : Comparaison des durées de vie mesurées  $\tau_{mes}$  et calculées  $\tau_{rad}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  inséré dans la matrice 2S2G.**

Les durées de vie radiatives calculées pour les niveaux  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  sont en bon accord avec les durées de vie mesurées. Seul le niveau  $^4\text{I}_{9/2}$ , dont l'efficacité quantique  $\eta = \tau_{mes}/\tau_{rad}$  vaut 64 %, est affecté par des phénomènes de relaxation non radiative vers le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$ . Ceci est cohérent avec les faibles énergies de phonons du verre 2S2G ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ ).

Connaissant les temps de vie radiatif et effectif du multiplet  $^4\text{I}_{9/2}$ , la relation (3.20) nous permet de déduire la probabilité de transition non radiative totale de ce niveau qui, dans la mesure où aucun transfert d'énergie ne vient interférer, correspond au taux de relaxation multiphonon :  $W_{mp}(^4\text{I}_{9/2}) = W_{nr}(^4\text{I}_{9/2}) \approx 520 \text{ s}^{-1}$ .

La loi empirique du gap présentée au § 3.3.2.1, décrit l'évolution des taux de relaxation multiphonon  $W_{mp}$  en fonction de la température  $T$  et de l'écart énergétique  $\Delta E$  entre deux multiplets consécutifs. En considérant une fréquence de phonon moyenne [12, 13], l'équation (3.22) peut s'exprimer par la fonction exponentielle suivante :

$$W_{mp}(T, \Delta E) = C'(T) \cdot \exp(-\alpha'(T) \cdot \Delta E) \quad (4.3)$$

Dans les verres 2S2G, les paramètres  $C'$  et  $\alpha'$  établis à 300 K pour des écarts  $\Delta E$  inférieurs à  $2500 \text{ cm}^{-1}$  sont :  $C'(300 \text{ K}) = 3,8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  et  $\alpha'(300 \text{ K}) = 6,6 \times 10^{-3} \text{ cm}$  [14]. Pour un écart énergétique moyen entre les niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$  et  $^4\text{I}_{11/2}$  de  $2208 \text{ cm}^{-1}$ , la loi du gap donne une probabilité de relaxation multiphonon  $W_{mp}(^4\text{I}_{9/2}) = 1782 \text{ s}^{-1}$ . Cette probabilité vaut plus du triple du taux de désexcitation non radiative total calculé à partir du temps de vie expérimental du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$ . Les approximations sur lesquelles reposent le calcul de  $W_{mp}$  par la loi du gap sont certainement à l'origine de cette différence. La loi du gap donne un ordre de grandeur de la probabilité de désexcitation multiphonon correct. Cependant, pour modéliser l'amplification laser dans les verres 2S2G dopés  $\text{Er}^{3+}$ , la valeur de  $W_{mp}(^4\text{I}_{9/2})$  déterminée par la différence entre la probabilité totale d'émission et la probabilité de transition radiative semble plus adaptée.



À partir des équations de population des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en matrice 2S2G et des spectres de fluorescence dans le proche IR obtenus pour une excitation à 804 nm du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$ , il est également possible d'estimer la probabilité de transition non radiative totale  $W_{nr}(^4\text{I}_{9/2})$ . Les transferts d'énergie parasites susceptibles de vider le niveau  $^4\text{I}_{9/2}$  sont ici considérés comme négligeables car la densité de pompe, la concentration en ions erbium ( $[\text{Er}^{3+}] = 1000 \text{ ppm}$  soit  $1,16 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^3$ ) et le taux d'impuretés ( $[\text{SH}] < 20 \text{ ppm}$ ) sont faibles. L'intensité de fluorescence  $I_{ij}$  de la transition  $i \rightarrow j$  peut s'écrire selon l'équation (4.4).

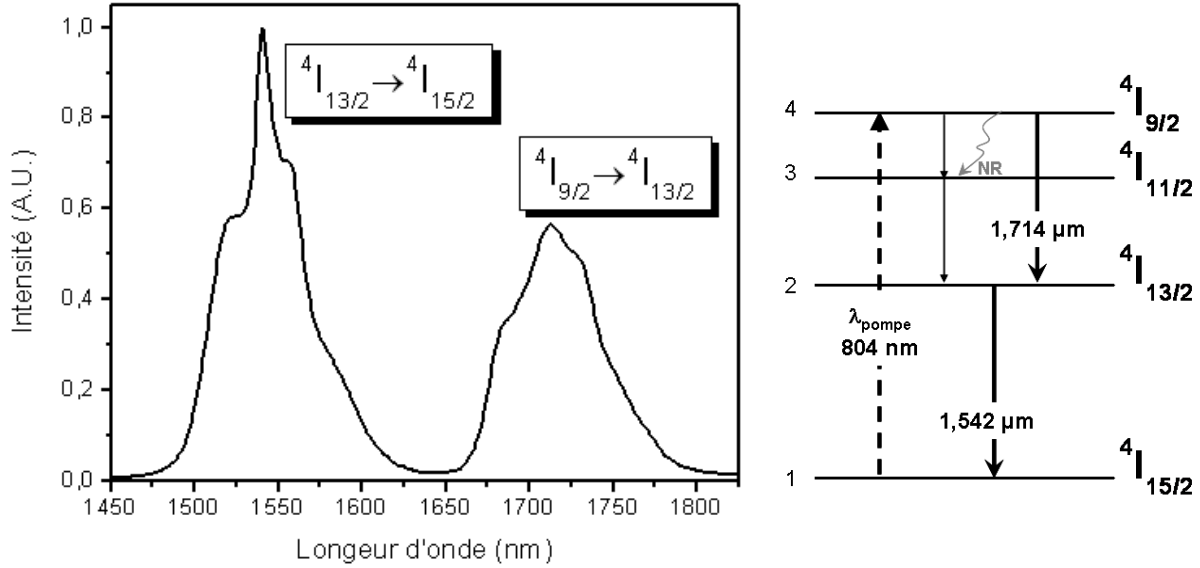


Figure 4.3.16 : À gauche : Spectres d'émission pIR d'un verre 2S2G dopé 1000 ppm Er:S ( $[\text{SH}] = 18 \pm 3 \text{ ppm}$ ). À droite : Schéma de désexcitation des ions  $\text{Er}^{3+}$  pompés à 804 nm indiquant la longueur d'onde du maximum d'émission des transitions  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

$$I_{ij} = B \cdot N_i \cdot \frac{hc}{\lambda_{ij}} \cdot \frac{\beta_{ij}}{\tau_i} \quad (4.4)$$

Où  $N_i$  et  $\tau_i$  sont respectivement la population et la durée de vie radiative du niveau émetteur,  $\beta_{ij}$  et  $\lambda_{ij}$  correspondent respectivement au rapport de branchement de  $i$  vers  $j$  et à la longueur d'onde au maximum d'intensité de la transition. Le terme  $B$  représente le facteur d'efficacité du montage. Lorsque la réponse du montage est étalonnée en intensité, ce facteur  $B$  est constant sur tout le domaine spectral considéré. On peut donc écrire le rapport entre les intensités de fluorescence des transitions  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $I_{21}$ ) et  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  ( $I_{42}$ ) selon l'équation (4.5).

$$\frac{I_{21}}{I_{42}} = \frac{N_2}{N_4} \cdot \frac{\lambda_{42}}{\lambda_{21}} \cdot \frac{\tau_4}{\tau_2} \cdot \frac{1}{\beta_{42}} \quad (4.5)$$

En considérant seulement les quatre premiers niveaux de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , en régime stationnaire ( $dN/dt = 0$ ) et dans le cas où il n'y a pas de désexcitation non radiative du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$  vers le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$ , les populations  $N_2$ ,  $N_3$

et  $N_4$  des niveaux excités respectifs  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2}$  sont reliées par les équations (4.6) et (4.7), et le rapport  $I_{21}/I_{42}$  s'exprime selon la relation (4.8)

$$N_2 = \beta_{32} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_3} \cdot N_3 + \beta_{42} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_4} \cdot N_4 \quad (4.6)$$

$$N_3 = \beta_{43} \cdot \frac{\tau_3}{\tau_4} \cdot N_4 \quad (4.7)$$

$$\frac{I_{21}}{I_{42}} = \frac{\lambda_{42}}{\lambda_{21}} \cdot \left( 1 + \frac{\beta_{43} \cdot \beta_{32}}{\beta_{42}} \right) = \left( \frac{I_{21}}{I_{42}} \right)_{calc} \quad (4.8)$$

En revanche, si la désexcitation non radiative  $W_{nr}(^4\text{I}_{9/2})$  est prise en compte, l'expression (4.7) est modifiée et la population  $N_3$  du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  devient :

$$N_3 = \left( \frac{\beta_{43}}{\tau_4} + W_{nr}(^4\text{I}_{9/2}) \right) \cdot \tau_3 \cdot N_4 \quad (4.9)$$

Le rapport d'intensités  $I_{21}/I_{42}$  s'obtient alors par la relation (4.10).

$$\frac{I_{21}}{I_{42}} = \frac{\lambda_{42}}{\lambda_{21}} \cdot \left( 1 + \frac{\beta_{43} \cdot \beta_{32}}{\beta_{42}} + \frac{\beta_{32}}{\beta_{42}} \cdot W_{nr}(^4\text{I}_{9/2}) \cdot \tau_4 \right) = \left( \frac{I_{21}}{I_{42}} \right)_{mes} \quad (4.10)$$

Or, quand la désexcitation non radiative est prise en compte, le rapport  $I_{21}/I_{42}$  peut se mesurer directement à partir des spectres d'émissions autour de 1,5 et 1,7  $\mu\text{m}$  calibrés en intensité : au maximum, ce rapport vaut  $(I_{21}/I_{42})_{mes} = 1,7$ . Dans l'autre cas (équation (4.8)), l'analyse de Judd-Ofelt (cf. § 4.1) nous donne les valeurs des différents rapports de branchement et la durée de vie radiative du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$ . Pour les longueurs d'onde correspondant aux maxima des bandes d'émission présentées Figure 4.3.16, le rapport  $(I_{21}/I_{42})_{calc}$  peut être calculé et est égal à 1,1. Le taux de relaxation non radiative  $W_{nr}(^4\text{I}_{9/2})$  peut donc s'exprimer en soustrayant l'équation (4.8) à l'équation (4.10) :

$$W_{nr}(^4\text{I}_{9/2}) = \left[ \left( \frac{I_{21}}{I_{42}} \right)_{mes} - \left( \frac{I_{21}}{I_{42}} \right)_{calc} \right] \cdot \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{42}} \cdot \frac{\beta_{42}}{\beta_{21}} \cdot \frac{1}{\tau_4} \quad (4.11)$$

Par cette méthode, la probabilité de relaxation non radiative  $W_{nr}(^4\text{I}_{9/2})$  est estimée à  $670 \text{ s}^{-1}$ . L'écart, de 28 %, avec la valeur déterminée à partir du déclin de fluorescence du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$  se situe dans la fourchette haute de la barre d'erreur de la méthode de Judd-Ofelt. Cependant, nous avons vu que la présence d'impuretés hydrogénées ou carbonées à proximité des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre 2S2G se voit plus rapidement sur l'évolution du rapport des intensités d'émission que sur l'évolution des déclins de fluorescence. On peut donc penser qu'en

plus du terme de relaxation multiphonon  $W_{mp}(^4\text{I}_{9/2})$ , le terme  $W_{nr}(^4\text{I}_{9/2})$  calculé à l'aide de l'équation (4.11) contient un terme de relaxation non radiative dû aux impuretés de la matrice.

### 4.3.5 Sections efficaces d'émission

#### 4.3.5.1 Émission moyen infrarouge

Les spectres de fluorescence mIR ( $\lambda_{\text{fluor}} > 2,5 \mu\text{m}$ ) du système vitreux 2S2G: $\text{Er}^{3+}$  sont présentés Figure 4.3.17. Pour optimiser le rapport signal/bruit, les enregistrements dans ce domaine de longueur d'onde ont été réalisés sur un échantillon 2S2G dopé 10000 ppm Er:S. Les sections efficaces d'émission des transitions centrées autour de 2,8 et 4,6  $\mu\text{m}$  ( $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , respectivement) ont été déterminées à l'aide de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

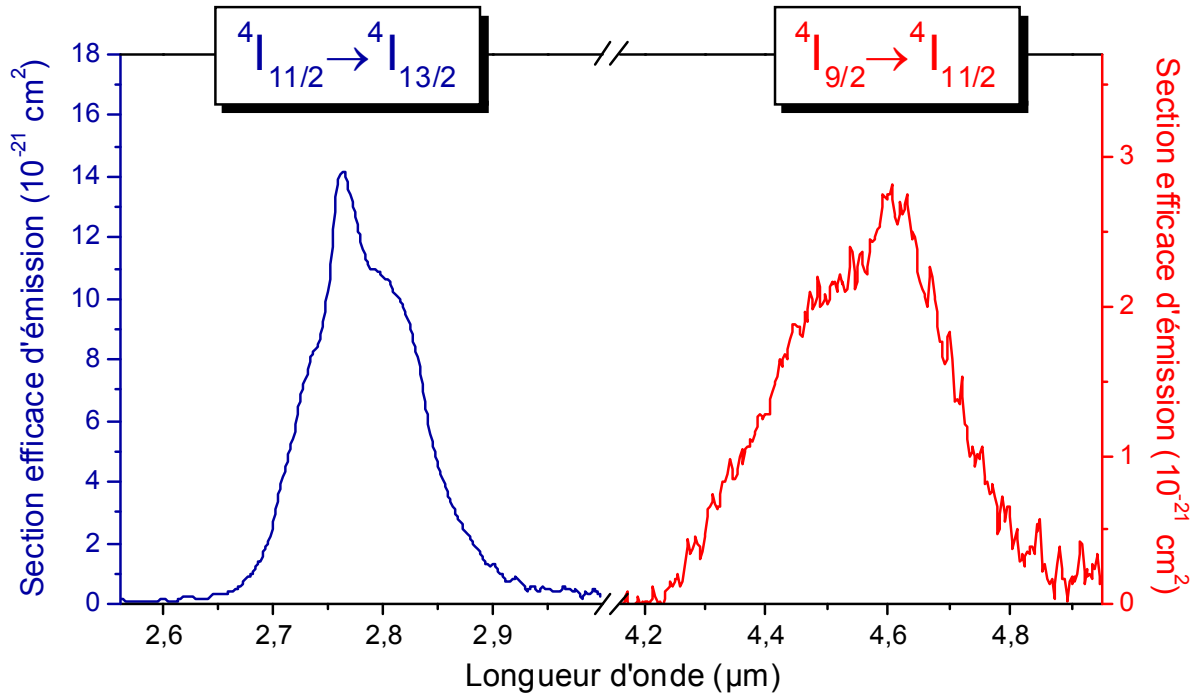


Figure 4.3.17 : Sections efficaces d'émission des transitions  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en matrice 2S2G ( $\lambda_{\text{pompe}} = 804 \text{ nm}$ ).

Dans le verre 2S2G dopé  $\text{Er}^{3+}$ , l'émission laser qui nous intéresse est la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ . Pour cette transition, on constate que la section efficace d'émission  $\sigma_{em}$  est maximale à 4,6  $\mu\text{m}$  où elle atteint la valeur de  $2,75 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ . Le Tableau 4.3.2 montre que la section efficace d'émission de cette transition dans les verres de sulfures dopés  $\text{Er}^{3+}$  sont supérieures à celle déterminée pour le cristal  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  dopé  $\text{Er}^{3+}$ .

	2S2G (ce travail)	GaLaS [15]	KPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> [16]
$\tau_{\text{mes}}(^4\text{I}_{9/2})$	0,7 ms	0,59 ms	3,2 ms
$\eta(^4\text{I}_{9/2})$	64 %	50 %	82 %
$\sigma_{\text{em}}(^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2})$	$2,75 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$	$2,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$	$1,7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$
$\tau_{\text{mes}} \cdot \sigma_{\text{em}}(^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2})$	$1,92 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$	$1,47 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$	$5,44 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$

**Tableau 4.3.2 : Durée de vie effectives, efficacité quantique, sections efficaces d'émission et facteurs de mérite de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  dans différentes matrices dopées  $\text{Er}^{3+}$ .**

Cependant, pour comparer entre eux différents matériaux ayant un potentiel pour l'amplification optique, il est préférable de considérer le facteur de mérite  $\sigma_{\text{em}} \cdot \tau_{\text{mes}}$ . Ce facteur traduit la capacité d'un matériau dopé à stocker de l'énergie. Il prend en compte la section efficace d'émission de la transition considérée mais aussi la durée de vie mesurée du niveau émetteur. Au maximum de section efficace d'émission, le facteur  $\sigma_{\text{em}} \cdot \tau_{\text{mes}}$  de la transition  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  pour le système vitreux 2S2G:Er<sup>3+</sup> vaut  $1,92 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$  (Tableau 4.3.2). Cette valeur est supérieure à celle déterminée pour les verres GaLaS [15] et correspond à un peu moins de la moitié du facteur calculé pour la matrice KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> [16].

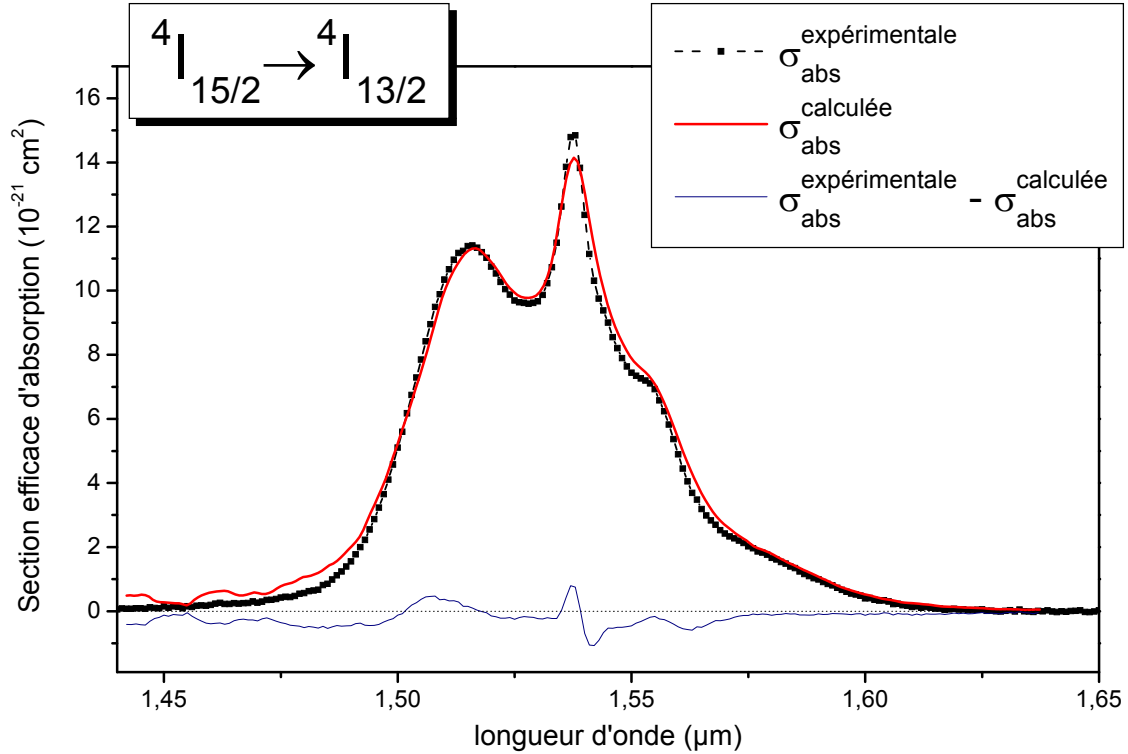
Dans le cristal KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> dopé Er<sup>3+</sup>, l'effet laser à 4,6  $\mu\text{m}$  a d'ores et déjà été démontré [17]. Le système vitreux 2S2G:Er<sup>3+</sup> est potentiellement plus efficace que le système GaLaS:Er<sup>3+</sup> pour la réalisation d'un laser émettant autour de 4,6  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.5.2 Détermination des sections efficaces d'absorption à l'état excité

Le meilleur moyen d'évaluer le potentiel laser d'un couple matrice hôte – ion TR<sup>3+</sup>, est de modéliser son fonctionnement à la longueur d'onde souhaitée pour des conditions de pompage données. Cependant, pour réaliser ces calculs, il est nécessaire de connaître les sections efficaces d'absorption entre les états excités de l'ion TR<sup>3+</sup>. La méthode la plus directe pour y parvenir est de mesurer les spectres d'absorption à l'état excité pour chacune des transitions de l'ion Er<sup>3+</sup> dans la matrice hôte. Ces mesures sont en général obtenues à l'aide d'un montage pompe-sonde dans lequel un laser excite le système tandis qu'une sonde, laser ou lampe, est simultanément envoyée sur l'échantillon. Cette technique simple en théorie est cependant délicate à mettre en œuvre, principalement à cause d'un mauvais rapport signal sur bruit [18].

Dans les verres de silice dopés erbium, la relation de McCumber (cf. § 3.4.2, Chapitre 3) est souvent utilisée pour déterminer la section efficace d'émission à 1,55  $\mu\text{m}$ , à partir du spectre d'absorption de la transition  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  [19]. Pour l'ion Er<sup>3+</sup> en matrice 2S2G, nous connaissons les différentes sections efficaces d'émission des transitions radiatives. La même relation nous permet alors de remonter aux sections efficaces d'absorption entre états excités.

La validité de cette méthode a d'abord été testée sur les transitions mettant en jeu les niveaux  $^4\text{I}_{15/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  : la Figure 4.3.18 compare la section efficace d'absorption obtenue expérimentalement à celle calculée par la méthode de McCumber.



**Figure 4.3.18 : Sections efficaces d'absorption expérimentale et calculée par la méthode de McCumber pour la transition  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  dans  $2\text{S2G:Er}^{3+}$ .**

Pour la transition  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , on constate un bon accord entre les sections efficaces d'absorption mesurée et calculée : l'écart quadratique moyen (normalisé au maximum de la section efficace) obtenu est de 2%. Ces observations sont en accord avec les travaux réalisés par Martin *et al.* [20] sur les ions  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  dans différentes matrices vitreuses (verres de silicate, fluorozirconate et fluorophosphate). Les résultats obtenus par la méthode de McCumber sont donc fiables à condition toutefois, d'enregistrer les spectres d'émission à température ambiante et sur des échantillons minimisant les phénomènes de réabsorption. Les sections efficaces d'absorption entre états excités pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre 2S2G ont été déterminées par la méthode de McCumber pour les transitions  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  (4,6  $\mu\text{m}$ ),  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  (2,8  $\mu\text{m}$ ) et  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  (1,7  $\mu\text{m}$ ). La Figure 4.3.19 représente le recouvrement entre les sections efficaces d'absorption et d'émission autour de 4,6  $\mu\text{m}$ .

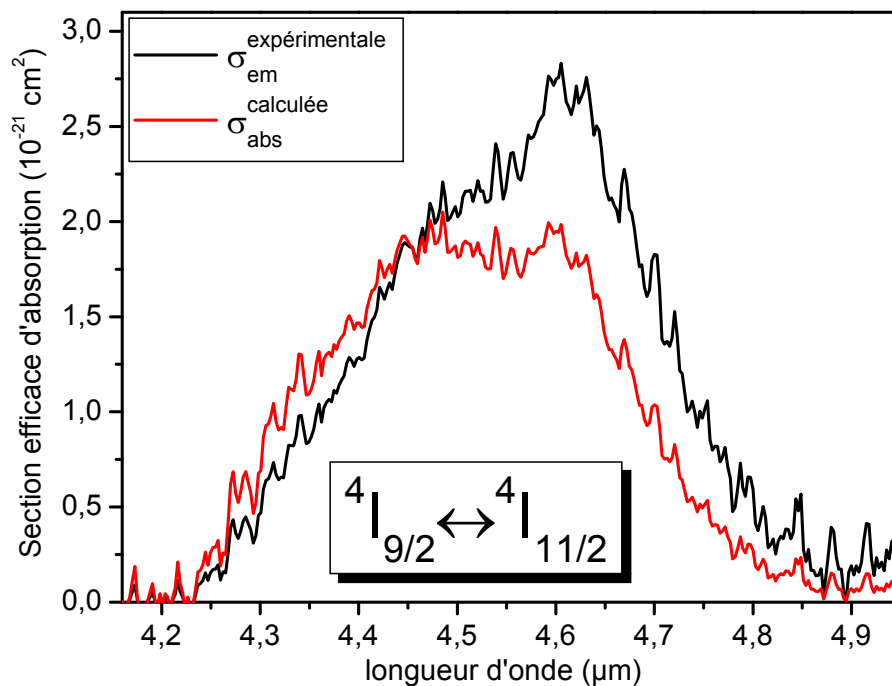
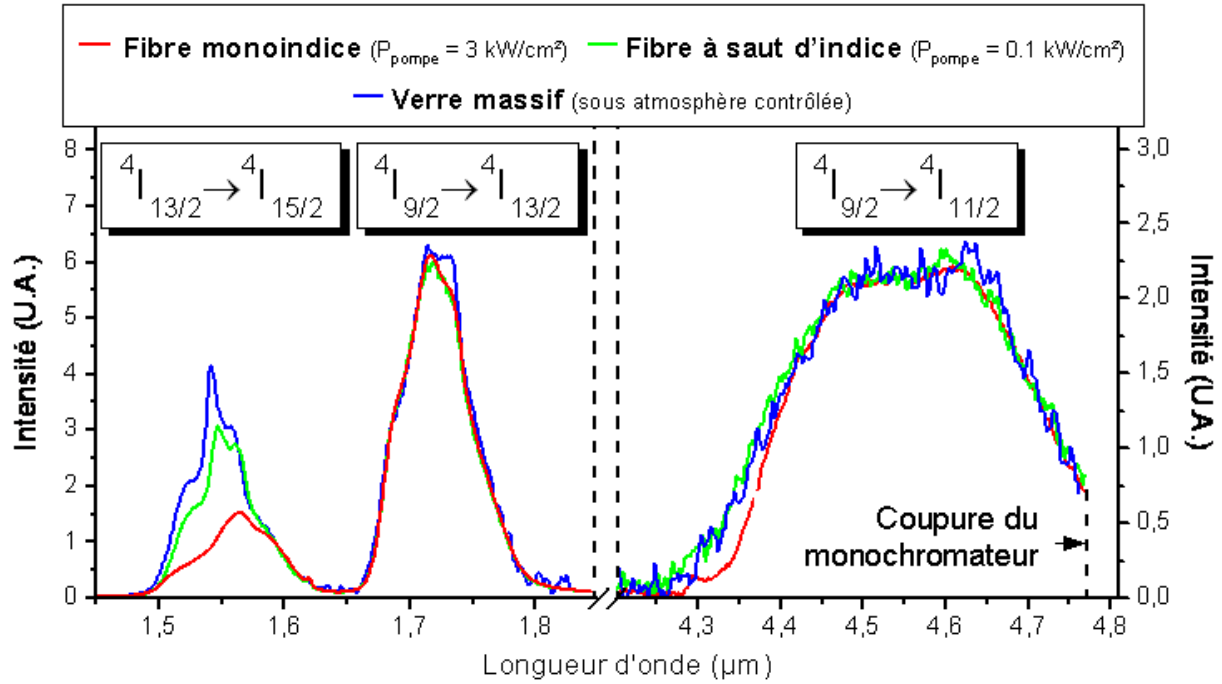


Figure 4.3.19 : Section efficace d'émission  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  mesurée et section efficace d'absorption  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  calculée pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre 2S2G.

#### 4.3.6 Fluorescence des fibres 2S2G: $\text{Er}^{3+}$

Afin d'observer l'influence du passage en géométrie fibrée sur la fluorescence des ions  $\text{Er}^{3+}$  en matrice 2S2G, les signaux de fluorescence dans le proche et le moyen infrarouge ont été enregistrés en propagation sur des fibres monoindice et double indice dopées (Figure 4.3.20). Ces signaux de fluorescence sont comparés aux spectres d'un échantillon massif enregistrés sous atmosphère contrôlée (pour s'affranchir de l'absorption du  $\text{CO}_2$  atmosphérique). La partie gauche de la Figure 4.3.20 montre que selon la densité de pompe, la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  est plus ou moins sensible à la réabsorption. En revanche, dans le moyen infrarouge (Figure 4.3.20, à droite), les signaux de fluorescence se superposent, l'émission centrée à  $4,6 \mu\text{m}$  est donc faiblement sensible à l'absorption dans l'état excité. Notons que pour la fibre monoindice, la distorsion à  $4,35 \mu\text{m}$  sur le signal de la transition  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  est attribuée à l'absorption du  $\text{CO}_2$  atmosphérique : à cette longueur d'onde, le signal est absorbé entre la sortie de la fibre et l'entrée du monochromateur. Or, le diamètre et l'ouverture numérique de la fibre monoindice étant plus grand que ceux de la fibre à saut d'indice, le volume d'air traversé par le signal autour de  $4,6 \mu\text{m}$  entre la sortie de la fibre monoindice et la lentille de collecte qui focalise le signal sur l'entrée du monochromateur est plus important. L'effet de l'absorption du  $\text{CO}_2$  est donc plus prononcé sur le signal de fluorescence émis par la première.



#### 4.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre 2S2G ( $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ). Les paramètres déterminés ici, serviront par la suite de base à la modélisation de l'amplification dans le moyen infrarouge.

À l'aide de la méthode d'analyse de Judd-Ofelt nous avons déterminé les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Puis, en appliquant les méthodes de Füchtbauer-Ladenburg et de McCumber aux spectres de fluorescence enregistrés sur des échantillons de verres massifs, nous sommes parvenus à déterminer les sections efficaces d'émission et d'absorption entre états excités pour les transitions faisant intervenir les niveaux  $^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{9/2}$ . En combinant ces résultats à l'étude des dynamiques de fluorescence, nous avons évalué l'efficacité de chacune des transitions de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre 2S2G. L'influence du dopage (nature chimique du dopant et concentration en ions dopants) et de la présence d'impuretés (groupements SH ou CS) dans la matrice vitreuse sur les propriétés optiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  a également pu être mise en évidence. Enfin, nous avons observé l'impact du passage en géométrie fibrée sur la fluorescence des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Pour le verre 2S2G: $\text{Er}^{3+}$ , nous avons vu que la transition laser centrée sur 4,6  $\mu\text{m}$  ( $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) se caractérisait par une probabilité d'émission faible et un rapport de branchement de l'ordre du pourcent. Cependant, la valeur du facteur de mérite  $\sigma_{em} \cdot \tau_{mes}$  reflétant le potentiel laser de cette transition dans le système

vitreux  $2\text{S2G}:\text{Er}^{3+}$  est comparable à celle obtenue pour le cristal  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$  qui lui, fonctionne à  $4,6\text{ }\mu\text{m}$ . En maîtrisant les facteurs susceptibles d'augmenter la désexcitation non radiative du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$  vers le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$ , nous pouvons donc envisager d'obtenir un effet laser à  $4,6\text{ }\mu\text{m}$  dans une fibre du verre chalcogénure  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  dopé  $\text{Er}^{3+}$ .



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, Spectral energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanide  $\text{LaF}_3$ , Argonne National Laboratory, Argonne, **1977**.
- [2] K. Kadono, T. Yazawa, S. Jiang, J. Porque, B.-C. Hwang, N. Peyghambarian, "Rate equation analysis and energy transfer of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{GeS}_2$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 331 (1-3), **2003**, p. 79.
- [3] S. Tanabe, T. Hanada, "Local structure and 1.5  $\mu\text{m}$  quantum efficiency of erbium doped glasses for optical amplifiers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, **1996**, p. 101.
- [4] J. L. Adam, "Lanthanides in non-oxide glasses", *Chemical Reviews*, 102 (6), **2002**, p. 2461.
- [5] S. Tanabe, "Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259 (1-3), **1999**, p. 1.
- [6] M. J. Weber, "Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate", *Physical Review B*, 8 (1), **1973**, p. 54.
- [7] L. Bigot, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, J. L. Adam, "Inhomogeneous and homogeneous linewidths in  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses", *Optical Materials*, 24 (1-2), **2003**, p. 97.
- [8] A. Stoita, S. Guy, B. Jacquier, "Measurement of the fraction of reabsorbed light in an  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 87 (3), **2007**, p. 445.
- [9] M. P. Hehlen, "Reabsorption artifacts in measured excited-state lifetimes of solids", *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 14 (6), **1997**, p. 1312.
- [10] B. G. Aitken, C. W. Ponader, R. S. Quimby, "Clustering of rare earths in GeAs sulfide glass", *Comptes rendus-Chimie*, 5 (12), **2002**, p. 865.
- [11] V. G. Truong, "Thulium spectroscopy in sulphide glasses for optical amplifier application", Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I, **2004**.
- [12] L. A. Riseberg, H. W. Moos, "Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals", *Physical Review*, 174 (2), **1968**, p. 429.
- [13] R. S. Quimby, B. G. Aitken, "Multiphonon energy gap law in rare-earth doped chalcogenide glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320 (1-3), **2003**, p. 100.
- [14] V. G. Truong, B. S. Ham, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, J. Leperson, V. Nazabal, J. L. Adam, "Relaxation properties of rare-earth ions in sulfide glasses: Experiment and theory", *Physical Review B*, 74 (18), **2006**, p. 184103.
- [15] T. Schweizer, D. J. Brady, D. W. Hewak, "Fabrication and spectroscopy of erbium doped gallium lanthanum sulfide glass fibers for mid-infrared laser applications", *Optics Express*, 1 (4), **1997**, p. 102.
- [16] N. W. Jenkins, S. R. Bowman, S. O'Connor, S. K. Searles, J. Ganem, "Spectroscopic characterization of  $\text{Er}$ -doped  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  laser crystals", *Optical Materials*, 22 (4), **2003**, p. 311.
- [17] S. R. Bowman, S. K. Searles, N. W. Jenkins, S. B. Qadri, E. F. Skelton, J. Ganem, "Diode pumped room temperature 4.6  $\mu\text{m}$  erbium laser", *Technical Digest ASSL*, **2001**, p. MC1.

- [18] P. Le Boulanger, "Mesure d'absorption dans les états excités de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans des matériaux laser solides", Thèse de l'Université de Caen, **1998**.
- [19] M. J. F. Digonnet, E. Murphy-Chutorian, D. G. Falquier, "Fundamental Limitations of the McCumber Relation Applied to Er-Doped Silica and Other Amorphous-Host Lasers", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 38 (12), **2002**, p. 1629.
- [20] R. M. Martin, R. S. Quimby, "Experimental evidence of the validity of the McCumber theory relating emission and absorption for rare-earth glasses", *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 23 (9), **2006**, p. 1770.



# CHAPITRE 5

## AMPLIFICATION OPTIQUE DANS LES FIBRES DE VERRES 2S2G:Er<sup>3+</sup>

<b>5.1</b>	<b>TRANSFERTS D'ENERGIE .....</b>	<b>117</b>
5.1.1	Généralités .....	117
5.1.2	Transferts dans le système 2S2G:Er <sup>3+</sup> .....	119
<b>5.2</b>	<b>MODELISATION DE L'AMPLIFICATION OPTIQUE DANS LES FIBRES 2S2G:ER<sup>3+</sup> .....</b>	<b>125</b>
5.2.1	Description du modèle .....	125
5.2.2	Résultats de la simulation .....	131
5.2.2.1	Longueurs d'onde de pompe et de signal.....	131
5.2.2.2	Influence de la puissance du signal .....	133
5.2.2.3	Influence du diamètre de la fibre .....	134
5.2.2.4	Influence des pertes de propagation aux longueurs d'onde de la pompe et du signal .....	135
5.2.2.5	Influence de la concentration en ion erbium.....	137
5.2.2.6	Bilan sur la modélisation .....	138
5.2.3	Mesures de gain .....	138
<b>5.3</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>141</b>



L'étude des amplificateurs et lasers à fibre pour le proche infrarouge a permis le développement de nombreux modèles numériques utilisés notamment dans le domaine des télécommunications [1, 2]. Dans ces modèles, l'amplificateur à fibre de silice dopé erbium opérant à 1,55  $\mu\text{m}$  est représenté par un diagramme spectroscopique à trois niveaux. En revanche, lorsque l'on s'intéresse à l'amplification optique moyen-IR (à 4,6  $\mu\text{m}$ ) dans les matériaux à basses énergies de phonons dopés erbium, le système se complexifie. Dans ce chapitre, après avoir présenté le diagramme spectroscopique permettant de décrire le système 2S2G:Er<sup>3+</sup>, nous discuterons des phénomènes de transferts pouvant intervenir dans le processus d'amplification. Nous introduirons ensuite un modèle simplifié décrivant l'amplification optique à 4,6  $\mu\text{m}$  dans les fibres de sulfures 2S2G dopées Er<sup>3+</sup> et enfin, nous commenterons les tests d'amplification laser à 4,6  $\mu\text{m}$  réalisés sur fibre monoindice 2S2G :Er<sup>3+</sup>.

## 5.1 TRANSFERTS D'ENERGIE

Malgré des concentrations en ions Er<sup>3+</sup> faibles, pour des excitations autour de 800 et 980 nm, les échantillons massifs de verre 2S2G luminescent dans le rouge ( $\lambda = 660$  nm). De même, lorsque des fibres monoindices de diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  sont excitées autour de 807 nm avec une densité de puissance au moins égale à 10 kW/cm<sup>2</sup>, on voit la fluorescence verte ( $\lambda = 550$  nm) à l'œil nu (la limite de transmission des verres 2S2G aux courtes longueurs d'onde se situant à 570 nm, cette luminescence n'est observée que sur des échantillons de très faible épaisseur). Lorsque la longueur d'onde d'émission est plus courte que la longueur d'onde d'excitation, on qualifie la luminescence obtenue d'anti Stokes. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de ce type de luminescence :

- l'absorption dans l'état excité (AEE) ou "excited state absorption" (ESA) et,
- l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) ou "up-conversion energy transfer" (UCET).

Dans les matériaux laser, l'absorption dans l'état excité est un processus à prendre en compte. En effet, lorsque cette absorption coïncide avec la longueur d'onde de pompage optique ou avec la longueur d'onde laser, il peut aller jusqu'à empêcher l'oscillation laser. La caractérisation des processus de transferts d'énergie est également primordiale. De tels phénomènes peuvent eux aussi limiter ou favoriser le fonctionnement du laser selon qu'ils contribuent à vider le niveau émetteur ou le niveau terminal de la transition laser.

### 5.1.1 Généralités

En se plaçant dans un système simplifié à trois niveaux (Figure 5.1.1), on peut voir que l'ESA et l'UCET présentent un comportement temporel différent. En effet, lorsque le niveau 3 est peuplé par ESA, la dynamique de fluorescence de ce niveau suit l'équation (5.1).

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = \sigma_{ESA}^{23} N_2(t) \frac{I_p(t)}{h\nu} - \frac{N_3(t)}{\tau_3} \quad (5.1)$$

En revanche, si ce même niveau est peuplé par UCET, sa dynamique de fluorescence est gouvernée par l'équation (5.2).

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = W_{UCET} \times N_2(t) \times N_2(t) - \frac{N_3(t)}{\tau_3} \quad (5.2)$$

Dans ces équations,  $N_2(t)$  et  $N_3(t)$  représentent respectivement la population des niveaux 2 et 3,  $I_p(t)$  symbolisent l'intensité de pompage en  $\text{W.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $\tau_3$ , le temps de vie du multiplet 3 (en s). La section efficace d'absorption dans l'état excité est notée  $\sigma_{ESA}^{23}$  (en  $\text{cm}^2$ ) et le taux de transfert par up-conversion par unité de volume est noté  $W_{UCET}$  (en  $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ).

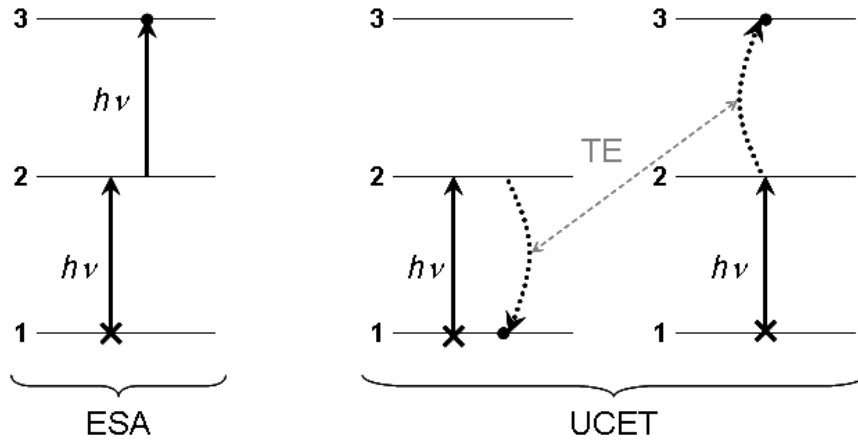


Figure 5.1.1 : Représentation schématique des transferts par ESA et UCET dans un système à trois niveaux.

L'équation (5.1) montre que l'ESA est un processus dépendant principalement de l'excitation laser. D'ailleurs, pour une excitation impulsionnelle courte (quelques ns), le déclin de fluorescence d'un multiplet peuplé par ESA est identique au déclin obtenu lors d'une excitation résonnante : il ne dépend pas de la dynamique du niveau intermédiaire. La détermination de la section efficace d'absorption dans l'état excité  $\sigma_{ESA}$  à la longueur d'onde de pompe ( $\lambda_p = c/\nu_p$ ) des multiplets excités de l'ion erbium doit donc permettre d'évaluer la probabilité de transfert par ESA.

Pour évaluer les probabilités de transfert d'énergie  $W_{UCET}$  entre un ion donneur (noté D) et un ion accepteur (noté A), on peut faire appel aux théories<sup>1</sup> de Yokota-Tanimoto [5] ("diffusion model") et de Burshtein [6] ("hopping model"). Dans ces modèles, les taux de transfert sont définis comme étant proportionnels à la population du niveau émetteur de l'ion donneur. Or, pour un transfert donné, le coefficient de proportionnalité

<sup>1</sup> Pour plus de détail sur les conditions d'application de ces deux modèles, on pourra se reporter aux travaux de A. Braud et de J.L. Doualan dans les références [3] et [4].

(introduits par Förster et Dexter [7, 8]) dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion D et la section efficace d'absorption de l'ion A. Un transfert d'énergie est donc d'autant plus probable que le niveau émetteur de l'ion D est peuplé et que le recouvrement entre les sections efficaces d'absorption et d'émission est important.

L'estimation des probabilités de transferts par ESA ou UCET passe donc par la détermination des sections efficaces d'absorption dans l'état excité des différents multiplets de l'ion dopant. Or, comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre précédent, le dispositif expérimental "pompe-sonde" permettant de mesurer ces sections efficaces est délicat à mettre en œuvre. Pour déterminer les sections efficaces d'ESA ( $\sigma_{ESA}$ ) et les taux de transfert par UCET ( $W_{UCET}$ ), une alternative consiste donc à modéliser les déclins de fluorescence à l'aide des équations de population des niveaux de l'ion dopant dans la matrice hôte et à les ajuster sur les déclins expérimentaux.

### 5.1.2 Transferts dans le système 2S2G:Er<sup>3+</sup>

Dans les matrices à basses énergies de phonons (chalcogénures, chlorures ou encore bromures), les temps de vie des niveaux excités sont relativement longs. Le nombre de transferts d'énergie pouvant avoir lieu dans ce type de matrices est par conséquent plus important que dans les verres de silice ou de fluorure. Dans le cas du verre de sulfure 2S2G dopé erbium, au vu du grand nombre de paramètres à ajuster, l'évaluation des taux de transferts d'énergie (ESA et UCET) à partir des déclins de fluorescence expérimentaux et des équations de population du système est délicate. D'autant plus que le verre 2S2G absorbe toutes les longueurs d'onde inférieures à 570 nm et que seuls les déclins de fluorescence des quatre premiers niveaux excités sont accessibles expérimentalement.

En considérant les données disponibles dans la littérature [9-15] et l'écart énergétique entre les multiplets de l'ion Er<sup>3+</sup> dans le système vitreux 2S2G, pour une excitation autour de 800 nm, nous avons pu identifier huit processus pouvant conduire à une luminescence anti-Stokes (Figure 5.1.2) :

- trois processus d'ESA et,
- cinq processus d'UCET.



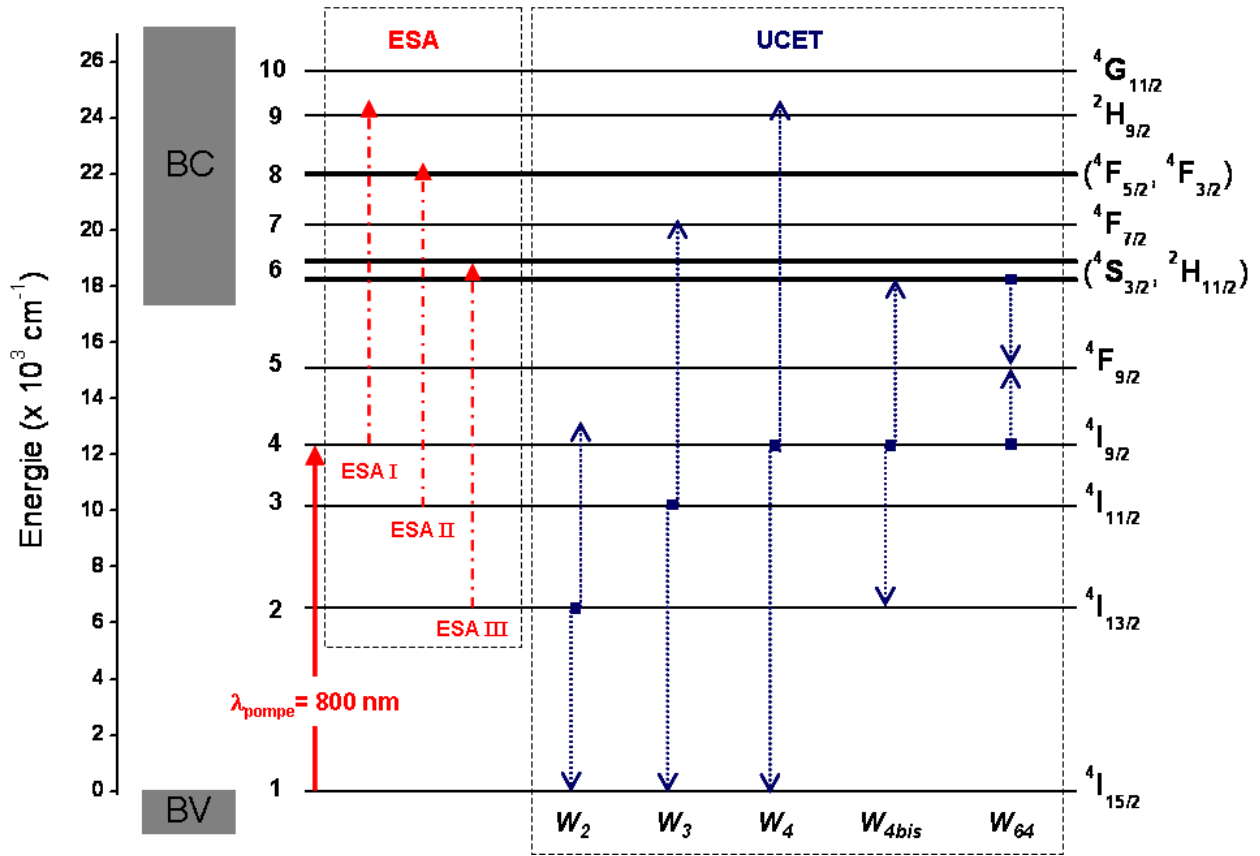


Figure 5.1.2 : Schéma représentant les niveaux d'énergie de l'ion Er<sup>3+</sup> en matrice 2S2G et les processus de transferts d'énergie ou d'absorption à l'état excité à considérer pour une excitation autour de 800 nm. Les parties grisées représentent les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) du verre 2S2G.

L'ESA peut avoir lieu à partir des trois premiers niveaux excités :

- ESA I :  $^4I_{9/2} + h\nu_p \rightarrow ^2H_{9/2}$ ,
- ESA II :  $^4I_{11/2} + h\nu_p \rightarrow (^4F_{5/2}, ^4F_{3/2})$  et,
- ESA III :  $^4I_{13/2} + h\nu_p \rightarrow (^4S_{3/2}, ^2H_{11/2})$ .

L'écart énergétique moyen entre les niveaux  $^4I_{9/2}$  et  $^2H_{9/2}$  correspond à l'énergie d'un photon de longueur d'onde égale à 850 nm. Pour une excitation à 807 nm (maximum de la section efficace d'absorption de la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ), la transition ESA I n'est donc pas résonnante et donc peu probable. Il en est de même pour la transition ESA II puisque pour peupler le multiplet  $(^4F_{5/2}, ^4F_{3/2})$ , le niveau  $^4I_{11/2}$  doit absorber un photon d'environ 840 nm de longueur d'onde. En revanche, l'écart énergétique entre les niveaux impliqués dans la transition ESA III correspond à l'énergie d'un photon de longueur d'onde égale à 810 nm. Avec un pompage optique continu du niveau  $^4I_{9/2}$  à 807 nm, le multiplet  $^4I_{13/2}$  peut donc être suffisamment peuplé pour qu'il faille prendre en compte l'absorption ESA III dans l'écriture des équations de population du système. Cependant, si la source d'excitation à 807 nm est modulée avec un rapport cyclique adapté ne laissant pas le temps au niveau  $^4I_{13/2}$  de se remplir, la transition ESA III peut être négligée.

Dans le cadre des théories énoncées au paragraphe 5.1.1, pour une excitation à 807 nm, les transferts d'énergie  $W_{4bis}$ ,  $W_4$  sont les plus probables puisqu'ils ont pour origine le niveau  $^4I_{9/2}$  directement peuplé par la pompe. Cependant, le niveau  $^4I_{9/2}$  relaxant en partie non radiativement sur le multiplet  $^4I_{11/2}$  ( $\eta = 64\%$ ), la population de ce niveau est également importante et le transfert  $W_3$  n'est pas négligeable. Le transfert  $W_{64}$ , en revanche, doit être très peu probable car il implique le niveau  $^4S_{3/2}$  qui n'est que faiblement peuplé par les processus d'ESA ou d'UCET. Enfin, dans le cas du transfert  $W_2$ , ( $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ )  $\rightarrow$  ( $^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ), le recouvrement entre la section efficace d'émission autour de 1,5  $\mu\text{m}$  du niveau  $^4I_{13/2}$  et la section efficace d'absorption de ce même niveau autour de 1,7  $\mu\text{m}$  est faible (Figure 5.1.3). Si l'on considère les modèles de Yokota-Tanimoto et Burshtein (5.1.1), ce transfert est très peu probable. Cependant, les travaux réalisés dans les verres de silice et les verres de sulfures dopés Er<sup>3+</sup> s'accordent pour dire que le transfert  $W_2$  n'est pas négligeable. D'ailleurs, dans les verres de sulfures (cf. Tableau 5.1.1), ce transfert assisté par phonon est au moins aussi probable que le transfert  $W_3$ .

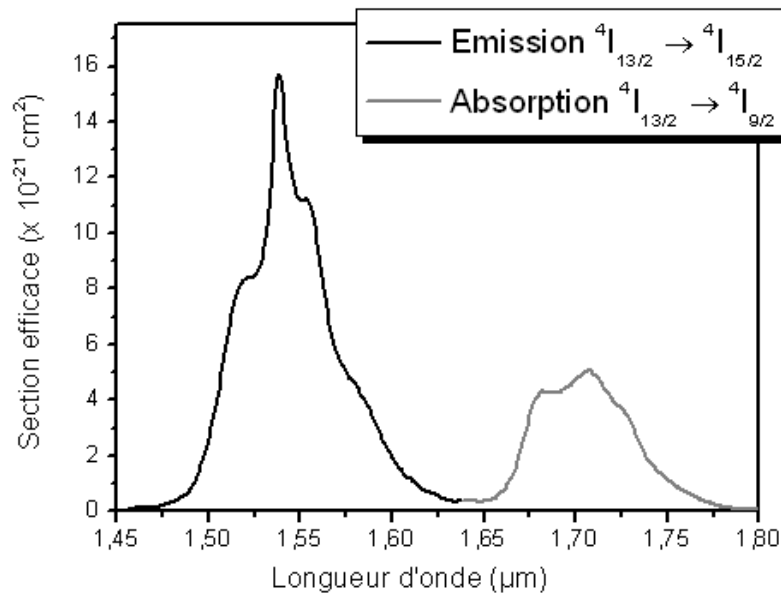


Figure 5.1.3 : Sections efficaces d'émission autour 1,5  $\mu\text{m}$  et d'absorption autour 1,7  $\mu\text{m}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> dans le verre 2S2G.

Dans le Tableau 5.1.1, nous avons reporté les valeurs des différents coefficients de transferts d'énergie de l'ion Er<sup>3+</sup> recensés dans la littérature pour des matrices hôtes à basse énergie de phonons (deux verres de sulfures, un cristal de bromure et un cristal de chlorure).

Matrices	[Er <sup>3+</sup> ] 10 <sup>20</sup> ions/cm <sup>3</sup>	$W_2$ 10 <sup>-18</sup> cm <sup>3</sup> /s	$W_3$ 10 <sup>-18</sup> cm <sup>3</sup> /s	$W_4$ 10 <sup>-18</sup> cm <sup>3</sup> /s	$W_{4bis}$ 10 <sup>-18</sup> cm <sup>3</sup> /s	$W_{64}$ 10 <sup>-18</sup> cm <sup>3</sup> /s
Verre Ge <sub>24</sub> Ga <sub>10</sub> S <sub>66</sub> [10]	0,5	1,7	1,3	—	—	
	3	7,4	6	—	—	
Verre 50Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -20GeS <sub>2</sub> -30La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [11]	0,81	30	25	—	—	
	8,14	40	20	—	—	
Cristal KPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> [12]	0,3	—	—	8,8	83	6,1
Cristal KPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> [14]	0,5	—	—	90	116	—

Tableau 5.1.1 : Coefficients de transferts d'énergie par UCET de l'ion Er<sup>3+</sup> dans diverses matrices hôtes.

Dans ce tableau, on remarque que les auteurs ne considèrent pas les mêmes transferts d'énergie d'une matrice à l'autre. De plus, pour un transfert donné, les valeurs des coefficients diffèrent fortement selon la matrice hôte.

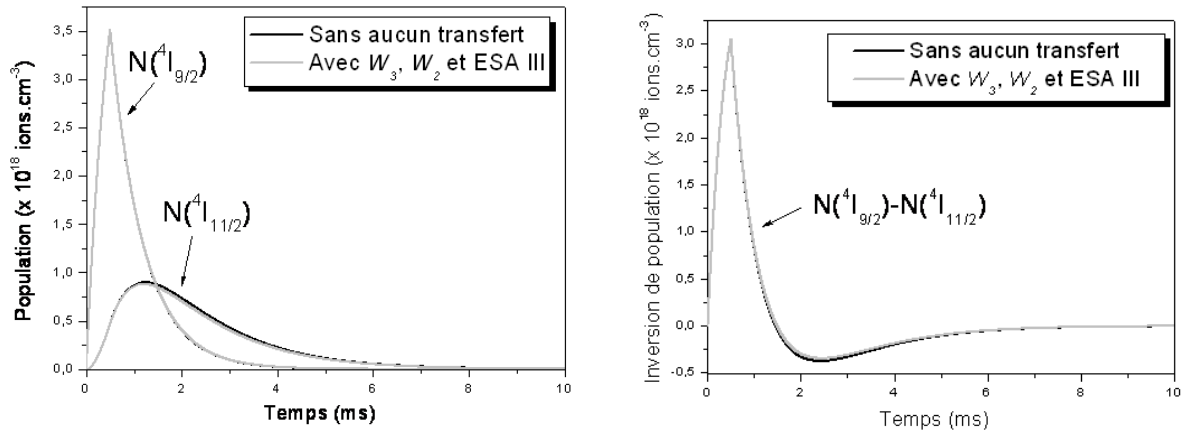
Dans l'étude du verre 50Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-20GeS<sub>2</sub>-30La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, seuls les niveaux <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (à 980 nm) et <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (à 1,5 μm) ont été excités : le niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> n'étant que faiblement peuplé, les transferts le faisant intervenir n'ont pas été pris en compte. En revanche, il est surprenant de constater que pour le verre Ge<sub>24</sub>Ga<sub>10</sub>S<sub>66</sub>, malgré une excitation à 800 nm, et des énergies de phonons suffisamment faibles ( $\hbar\omega_{max} \approx 350$  cm<sup>-1</sup>) pour que la population du niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> ne soit pas négligeable, les auteurs ne considèrent pas les transferts d'énergie ayant pour origine le niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>. Les énergies de phonons des cristaux KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> et KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> ( $\hbar\omega_{max} \approx 150$  à 250 cm<sup>-1</sup>) et le rapport de branchement peut favorable de la transition <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> ( $\beta \approx 1\%$ ) sont les raisons pour lesquelles le transfert  $W_3$  a été négligé. Le niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> n'étant que très faiblement peuplé par une excitation autour de 800 nm, la probabilité de transfert à partir de ce niveau est infime.

À partir des équations de population du système 2S2G:Er<sup>3+</sup> et des coefficients de transferts reportés dans le Tableau 5.1.1, il est possible de modéliser les déclins de fluorescence des niveaux <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. Pour identifier l'impact des processus de transferts (ESA et UCET) sur l'amplification autour de 4,6 μm, nous avons étudié l'évolution temporelle de la population des niveaux <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> ainsi que l'inversion de population  $N(^4I_{9/2}) - N(^4I_{11/2})$ . Pour une excitation à 807 nm et une densité de pompe de 13 kW/cm<sup>2</sup>, les paramètres utilisés lors de la modélisation sont reportés dans le Tableau 5.1.2.

Longueur d'onde de pompe	807 nm
Puissance de pompe	1 W
Diamètre de la tâche de focalisation	100 $\mu\text{m}$
Durée de l'impulsion	0,5 ms
Concentration en ions Er <sup>3+</sup>	$5,8 \times 10^{19}$ ions/cm <sup>3</sup> (taux de dopage de 5000 ppm)
Section efficace d'absorption ( $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ )	$3,6 \times 10^{-21}$ cm <sup>2</sup>
ESA III ( $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ )	$3,6 \times 10^{-21}$ cm <sup>2</sup>
UCET ( $^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{S}_{3/2}), W_{4bis}$	$116 \times 10^{-18}$ cm <sup>3</sup> /s
UCET ( $^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^2\text{H}_{9/2}), W_4$	$90 \times 10^{-18}$ cm <sup>3</sup> /s
UCET ( $^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{7/2}), W_3$	$25 \times 10^{-18}$ cm <sup>3</sup> /s
UCET ( $^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{9/2}), W_2$	$30 \times 10^{-18}$ cm <sup>3</sup> /s

**Tableau 5.1.2 : Paramètres utilisés pour la modélisation.**

Comme nous l'attendions, les transferts ESA III,  $W_2$  et  $W_3$  n'ont quasiment pas d'influence sur l'inversion de population entre les niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$  et  $^4\text{I}_{11/2}$  (cf. Figure 5.1.4) et ce, même lorsque l'on augmente la puissance de pompe. Ces transferts seront donc négligés par la suite.



**Figure 5.1.4 : Evolution des populations (à gauche) et de l'inversion de population (à droite) des niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$  et  $^4\text{I}_{11/2}$  avec et sans les transferts  $W_2$ ,  $W_3$  et ESA III.**

Si à présent on considère les transferts d'énergie  $W_4$  et  $W_{4bis}$ , on remarque sur la Figure 5.1.5 (à gauche) qu'ils contribuent à limiter l'efficacité du pompage en diminuant le nombre d'ions portés dans les niveaux  $^4\text{I}_{9/2}$  et en le dépeuplant plus rapidement. La prise en compte de ces transferts va donc influencer sur l'intensité et la durée de l'inversion de population  $N(^4\text{I}_{9/2}) - N(^4\text{I}_{11/2})$  (Figure 5.1.5, à droite).

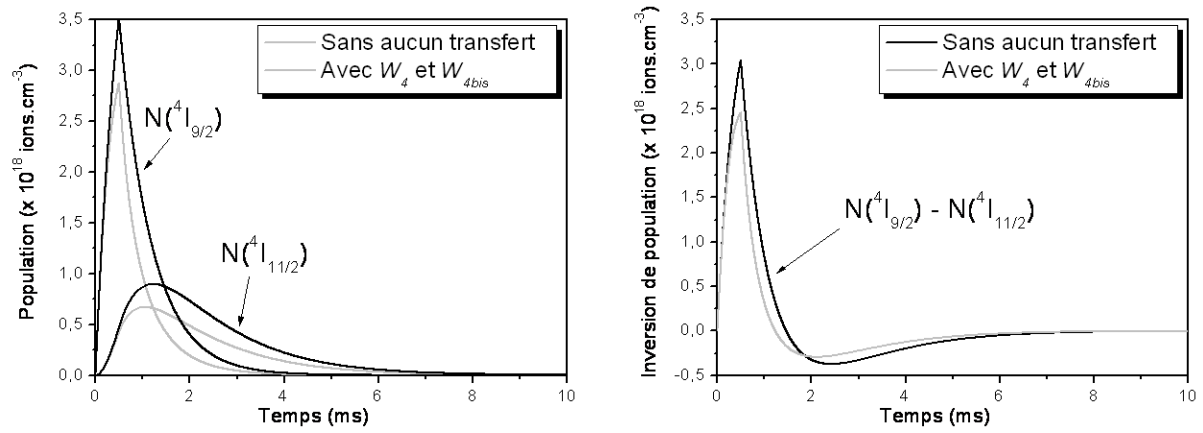


Figure 5.1.5 : Evolution des populations (à gauche) et de l'inversion de population (à droite) des niveaux  $^4I_{9/2}$  et  $^4I_{11/2}$  avec et sans les transferts  $W_4$  et  $W_{4bis}$ .

En pratique, pour détecter la présence des transferts d'énergie mis en jeu dans le système 2S2G:Er<sup>3+</sup>, il faut comparer les déclin de fluorescence normalisés expérimentaux et simulés du niveau  $^4I_{9/2}$  obtenus dans des conditions d'excitation similaires (densité de puissance et durée d'excitation). Ainsi, sur la Figure 5.1.6, le déclin de fluorescence du niveau  $^4I_{9/2}$  d'un échantillon dopé à hauteur de 1000 ppm en ions Er<sup>3+</sup> (soit  $1,2 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>3</sup>) est comparé aux déclin simulés avec et sans les transferts  $W_4$  et  $W_{4bis}$ . À l'exception des taux de dopage, les paramètres utilisés pour la simulation sont les mêmes que ceux reportés dans le Tableau 5.1.2.

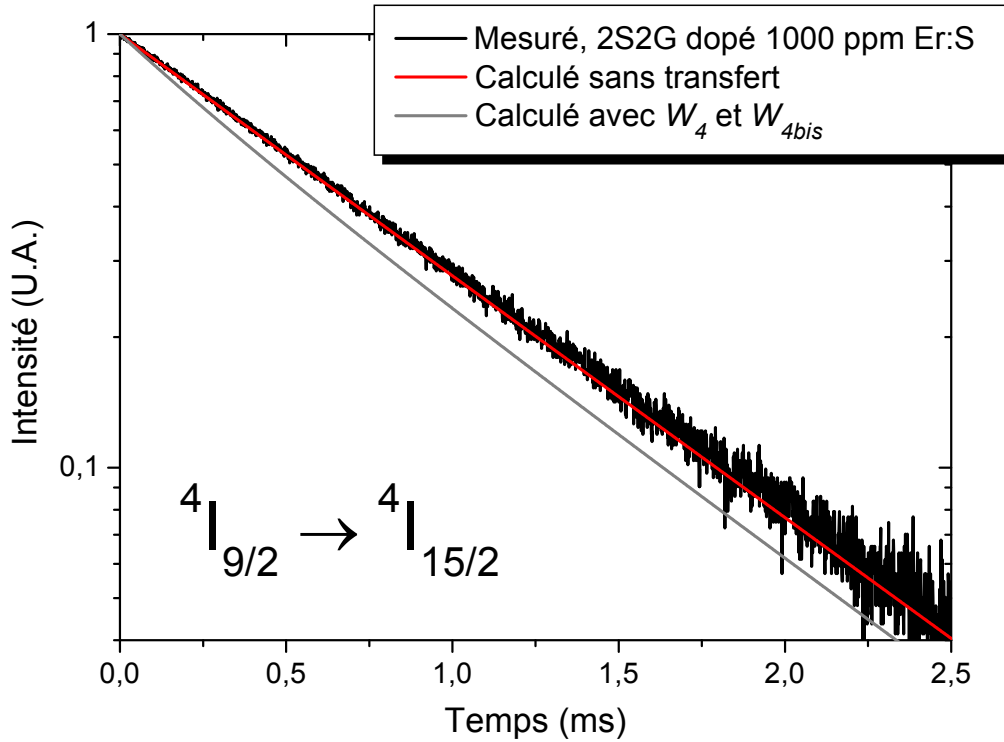
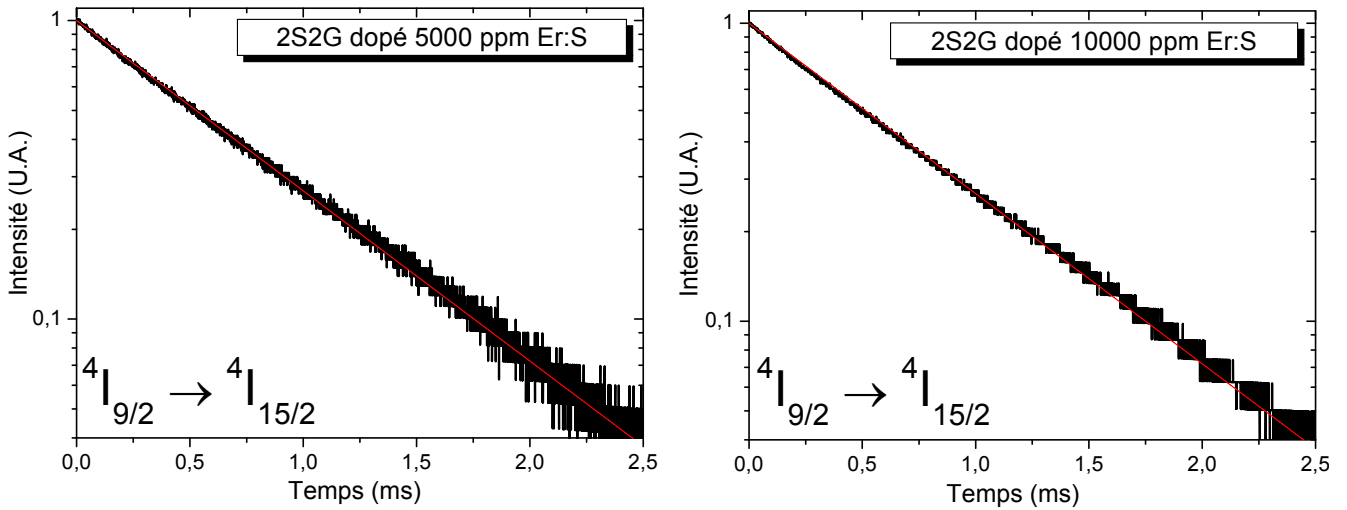


Figure 5.1.6 : Comparaison du déclin de fluorescence du niveau  $^4I_{9/2}$  (excitation à 807 nm) mesuré sur un échantillon 2S2G dopé Er:S ( $1,2 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>3</sup>) aux déclin calculés avec ou sans transferts d'énergie ( $W_4$  et  $W_{4bis}$ ).

Pour un échantillon dopé à hauteur de 1000 ppm en ions erbium, on voit que le déclin mesuré se superpose très bien au déclin simulé sans les transferts d'énergie. Pour de faibles taux de dopage, les transferts d'énergie dans le verre 2S2G dopé Er<sup>3+</sup> sont donc négligeables. Cependant, pour savoir à partir de quelle concentration en ions les transferts doivent commencer à être pris en compte, une étude plus approfondie de l'évolution de la forme des déclins de fluorescence avec le taux de dopage et la puissance de pompe serait nécessaire. Toutefois, notons que sur les échantillons dopés 5000 et 10000 ppm en ion Er<sup>3+</sup>, même si les phénomènes de réabsorption allongent sensiblement la durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, les déclins de fluorescence semblent toujours s'ajuster sur une simple exponentielle.



**Figure 5.1.7 : Déclin de fluorescence à 804 nm de l'ion Er<sup>3+</sup> dans un verre 2S2G dopé 5000 ppm Er:S à gauche et 10000 ppm Er:S à droite. Les deux déclins expérimentaux sont superposés à une exponentielle simple de temps caractéristique  $\tau = 0,76$  ms.**

En première approximation, pour la modélisation de l'amplification optique moyen-IR dans les fibres de verres 2S2G dopées Er<sup>3+</sup>, on négligera l'ensemble des processus d'absorption par ESA et de transferts par UCET.

## 5.2 MODELISATION DE L'AMPLIFICATION OPTIQUE DANS LES FIBRES 2S2G:Er<sup>3+</sup>

### 5.2.1 Description du modèle<sup>1</sup>

Le présent travail se concentre sur l'amplification moyen-IR (i.e. autour de 4,6  $\mu$ m) dans une fibre optique monoindice de verre 2S2G dopée erbium. Le but de la modélisation (cf. Figure 5.2.1) est de déterminer les puissances de signal  $P_{s,out}$  et de pompe  $P_{p,out}$  en sortie de la fibre en fonction de la population des niveaux d'énergie de l'ion erbium, des paramètres physiques de la fibre (cf. Tableau 5.2.1) et des puissances d'entrée de signal et de pompe ( $P_{s,in}$  et  $P_{p,in}$ ). La modélisation permet également d'estimer la puissance de l'émission spontanée amplifiée ( $P_{ASE}$ ) qui sort à chaque extrémité de la fibre.

<sup>1</sup> Pour plus d'information, on pourra se reporter aux références [1, 2, 16, 17].

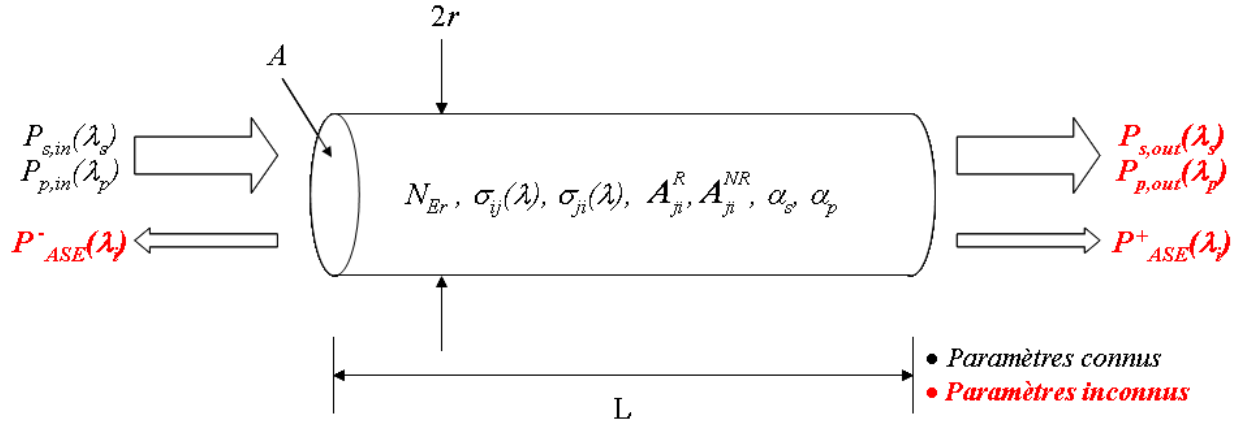


Figure 5.2.1 : Principe d'un amplificateur optique à fibre dopée Er<sup>3+</sup> et paramètres impliqués dans la modélisation [18].

Symbole	Signification	Unité
$r$	rayon de la fibre	m
$A$	section de la fibre	m <sup>2</sup>
$L$	longueur de la fibre	m
$ON$	ouverture numérique de la fibre	sans unité
$N_{Er}$	concentration en ions Er <sup>3+</sup>	ions/m <sup>3</sup>
$\lambda_s$	longueur d'onde du signal	m
$\lambda_p$	longueur d'onde de la pompe	m
$\lambda_k$	longueur d'onde de la k <sup>ème</sup> composante spectrale de l'ASE	m
$\sigma_{ij}(\lambda)$	section efficace d'absorption de la transition $i \rightarrow j$ en fonction de la longueur d'onde	m <sup>2</sup>
$\sigma_{ji}(\lambda)$	section efficace d'émission de la transition $j \rightarrow i$ en fonction de la longueur d'onde	m <sup>2</sup>
$A^R_{ji}$	taux de relaxation radiative de la transition $j \rightarrow i$	s <sup>-1</sup>
$A^{NR}_{ji}$	taux de relaxation non radiative de la transition $j \rightarrow i$	s <sup>-1</sup>
$\alpha_s$	perte intrinsèque du signal dans la fibre	dB/m
$\alpha_p$	perte intrinsèque de la pompe dans la fibre	dB/m
$P_s$	puissance du signal à l'entrée (in) et à la sortie (out)	W
$P_p$	puissance de la pompe à l'entrée (in) et à la sortie (out)	W
$P_{ASE}$	puissance de l'émission spontanée amplifiée (ASE) sortant de la fibre dans le sens positif (+) et le sens négatif (-)	W

Tableau 5.2.1 : Paramètres physiques d'un amplificateur à fibre dopé Er<sup>3+</sup>.

Lorsque seuls les quatre premiers multiplets de l'ion Er<sup>3+</sup> sont pris en compte (Figure 5.2.2) et que le pompage optique se fait dans le niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, les équations qui régissent l'évolution des populations  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  et  $N_4$  des niveaux énergétiques respectifs <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> s'écrivent sous la forme :

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_{14}N_1 + A_{21}^R N_2 + A_{31}^R N_3 + (R_{41} + A_{41}^R)N_4 \quad (5.3)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}^R N_2 + A_{32}^R N_3 + A_{42}^R N_4 \quad (5.4)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -(R_{34} + A_3)N_3 + (R_{43} + A_{43}^R + A_{43}^{NR})N_4 \quad (5.5)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = R_{14}N_1 + R_{34}N_3 - (R_{41} + R_{43} + A_{43}^R + A_{43}^{NR})N_4 \quad (5.6)$$

$$N_{Er} = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \quad (5.7)$$

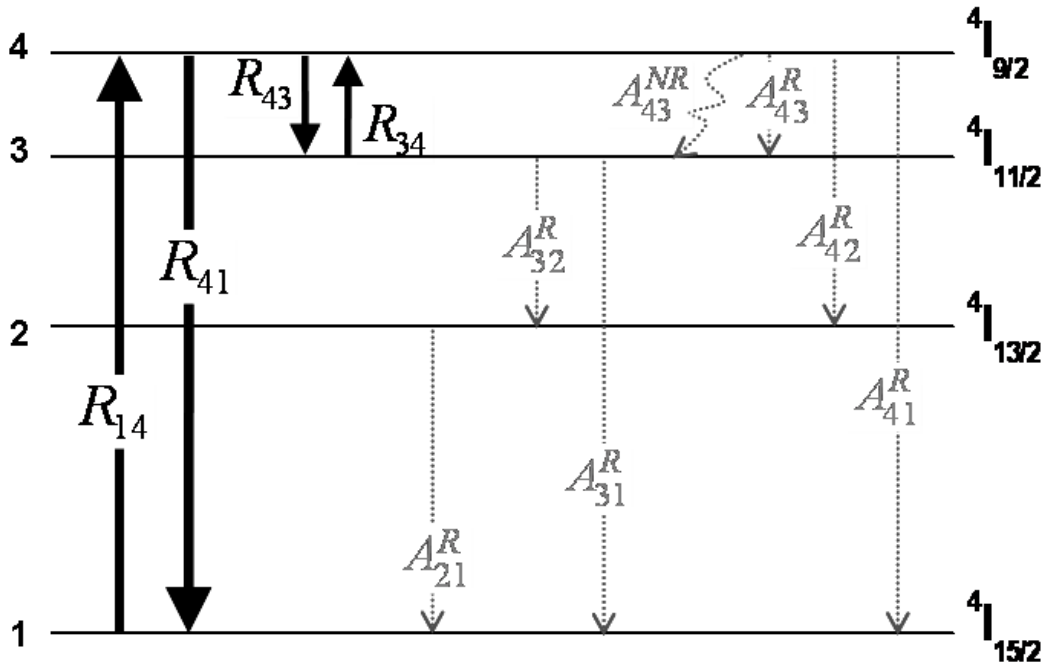


Figure 5.2.2 : Schéma des niveaux énergétiques de l'ion Er<sup>3+</sup> dans le verre 2S2G.

Pour le système 2S2G:Er<sup>3+</sup>, les valeurs des coefficients  $A_{ji}^R$  et  $A_{ji}^{NR}$  correspondant aux probabilités de relaxation radiative et non radiative du niveau  $j$  vers le niveau  $i$ , ont été déterminés par analyse de Judd-Ofelt au Chapitre 4. Le terme  $R_{ij}$  (en s<sup>-1</sup>) est le taux d'absorption et,  $R_{ji}$  (en s<sup>-1</sup>) est le taux d'émission stimulée entre les



niveaux  $i$  et  $j$ . Aux longueurs d'onde de pompe  $\lambda_p$  et de signal  $\lambda_s$ , ces taux de transition stimulée s'expriment en fonction des puissances incidentes de pompe  $P_{p,in}$  et de signal  $P_{s,in}$ , des sections efficaces de transition  $\sigma_{ij}$  et  $\sigma_{ji}$  et de la section de la fibre  $A$  :

$$R_{14} = \frac{\sigma_{14}(\lambda_p) \cdot P_{p,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_p}} + \sum_{k=1}^n \frac{\sigma_{14}(\lambda_{ASE_k}) \cdot P_{ASE_k,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_{ASE_k}}} \quad (5.8)$$

$$R_{41} = \frac{\sigma_{41}(\lambda_p) \cdot P_{p,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_p}} + \sum_{k=1}^n \frac{\sigma_{41}(\lambda_{ASE_k}) \cdot P_{ASE_k,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_{ASE_k}}} \quad (5.9)$$

$$R_{43} = \frac{\sigma_{43}(\lambda_s) \cdot P_{s,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_s}} + \sum_{q=1}^m \frac{\sigma_{43}(\lambda_{ASE_q}) \cdot P_{ASE_q,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_{ASE_q}}} \quad (5.10)$$

$$R_{34} = \frac{\sigma_{34}(\lambda_s) \cdot P_{s,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_s}} + \sum_{q=1}^m \frac{\sigma_{34}(\lambda_{ASE_q}) \cdot P_{ASE_q,in}}{A \cdot \frac{hc}{\lambda_{ASE_q}}} \quad (5.11)$$

Dans ces équations,  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Autour des longueurs d'onde de pompe et de signal, le niveau  $^4I_{9/2}$  émet des photons par émission spontanée. Quand elle est amplifiée, cette émission spontanée, appelée ASE (pour amplified spontaneous emission), doit être prise en compte dans le calcul des taux de transition stimulée. Pour ceci, on effectue une sommation sur chaque puissance d'ASE aux longueurs d'onde impliquées dans la transition considérée.

Une fois les équations d'évolution établies pour le système spectroscopique, on peut les utiliser pour calculer les populations de chaque niveau en fonction du temps. En régime continu, les populations tendent rapidement vers un état d'équilibre. Dans le cas d'un régime pulsé à très haute cadence, en première approximation, on peut considérer qu'elles tendent vers un état stationnaire. La solution dans l'état stationnaire s'obtient en annulant les dérivées par rapport au temps dans les équations d'évolution :

$$\frac{dN_i}{dt} = 0 \quad (5.12)$$

On passe alors d'un système d'équations différentielles à un système d'équations linéaires de cinq équations ((5.3) à (5.7)) à quatre inconnues à partir duquel il est possible d'exprimer les différentes populations des niveaux atomiques  $N_i$  en fonction des taux de transitions stimulées  $R_{ij}$ , des taux de transitions radiatives  $A_{ji}^R$  et des probabilités de relaxation non radiative  $A_{ji}^{NR}$ . Une fois ces populations établies, elles peuvent être utilisées pour calculer la puissance absorbée ou amplifiée par la fibre. La technique employée consiste à diviser la fibre optique dopée en  $N_z$  sections infinitésimales de longueur  $dz$  tel que montrée à la Figure 5.2.3.

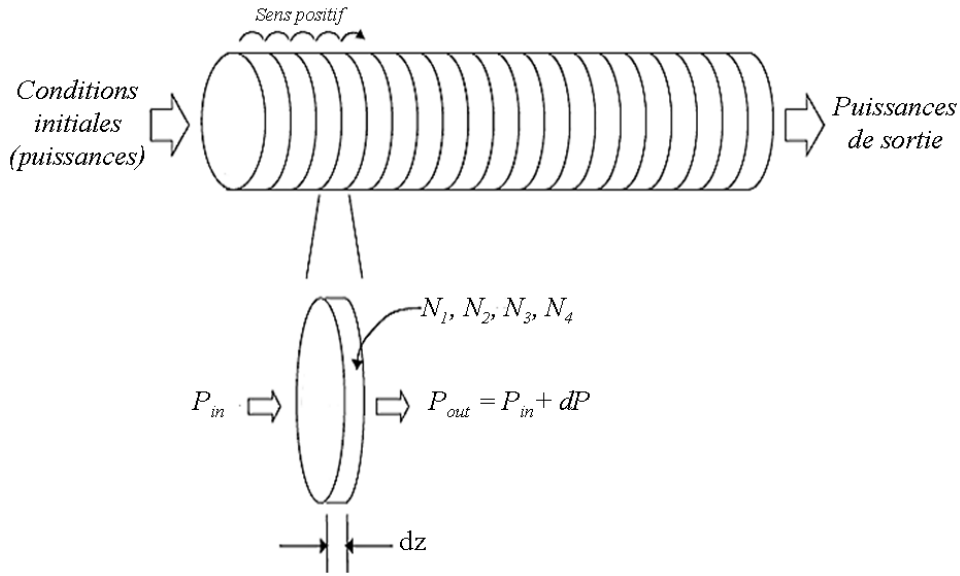


Figure 5.2.3 : Décomposition longitudinale de la fibre dopée en  $N_z$  sections de longueur  $dz$  [18].

Compte tenu de la grande ouverture numérique des fibres monomodales ( $ON = 1$ ), dans ce type de fibre, la propagation est hautement multimode. En première approximation, on considérera que le champ qui se propage longitudinalement est uniformément réparti sur la section de la fibre. Il en résulte que les ions Er<sup>3+</sup> présents dans la fibre sont tous excités avec la même puissance de pompe, indépendamment de leur position radiale.

Ainsi, l'amplification aux différentes longueurs d'onde dans chaque section de la fibre est donnée par les formules suivantes :

$$\frac{dP_s}{dz} = (N_4\sigma_{43} - N_3\sigma_{34} - \alpha_s)P_{s,in} \quad (5.13)$$

$$\frac{dP_p}{dz} = (N_4\sigma_{41} - N_1\sigma_{41} - \alpha_p)P_{p,in} \quad (5.14)$$

$$\frac{dP_{ASE}}{dz} = (N_4\sigma_{43} - N_3\sigma_{34} - \alpha_s)P_{ASE,in} + 2h\nu_{ASE}(\Delta\nu_{ASE})N_{modes}N_4\sigma_{43} \quad (5.15)$$

Par rapport aux équations (5.13) et (5.14), l'équation (5.15) concernant la puissance d'ASE possède un terme supplémentaire. Ce terme représente les photons qui sont créés par émission spontanée dans chaque bande de fréquence  $\Delta\nu_{ASE} = c \cdot \Delta\lambda_{ASE} / \lambda_{ASE}^2$  (typiquement,  $\Delta\nu_{ASE} \approx 100$  GHz) pour chaque mode guidé ( $N_{modes} = 2\pi^2 r^2 ON^2 / \lambda^2$ ) [1]. Le facteur 2 provient du fait que l'ASE est émise dans les deux états de polarisation de la fibre.

Avec les équations (5.3) à (5.12) et les conditions initiales sur les puissances incidentes ( $P_{s,in}(z, t = 0)$  et  $P_{p,in}(z, t = 0)$ ), nous pouvons calculer les populations  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  et  $N_4$  des niveaux électroniques dans la première tranche  $dz$  de la fibre. Notons que concernant l'ASE, sa valeur initiale (à  $z = 0$  et  $t = 0$ ) est nulle puisque l'ASE est générée lors de la propagation selon l'équation (5.15). Une fois le calcul effectué, les populations peuvent être substituées dans les équations (5.13) à (5.15). En résolvant ces équations différentielles linéaires (individuellement pour le signal, la pompe et l'ASE), on peut alors déterminer les puissances de pompe, de signal et d'ASE en sortie de la première tranche  $dz$  de la fibre.

Ces puissances de sortie deviennent alors les puissances incidentes dans le sens positif pour la section de fibre suivante. Pour chaque tranche  $dz$  de la fibre, il s'agit donc de recalculer les populations des niveaux de l'ion Er<sup>3+</sup> selon les puissances incidentes et d'en déduire les puissances de sortie jusqu'à ce que l'extrémité de la fibre soit atteinte. Puisque la simulation consiste à propager les puissances en faisant des allers/retours dans la fibre jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit atteint, la même procédure est appliquée en propageant le signal dans le sens négatif. Cette méthode numérique est appelée "méthode de relaxation" puisque les populations des différents niveaux d'énergie convergent, ou relaxent, vers un état stationnaire. Les conditions aux limites dans le sens négatif sont définies par la réflectivité de la face de sortie de la fibre (pour le verre 2S2G,  $R \approx 15\%$ ). Le critère de convergence utilisé, défini dans l'équation (5.16), est fixé sur l'évolution de la puissance du signal en sortie de fibre entre deux itérations  $n$  et  $n+1$  successives. Généralement, la convergence est atteinte pour un critère de convergence égal à  $10^{-3}$ .

$$\frac{|P_{s,out}^{n+1} - P_{s,out}^n|}{P_{s,out}^n} \leq 10^{-3} \quad (5.16)$$

Le principe de la simulation est illustré sur la Figure 5.2.4.

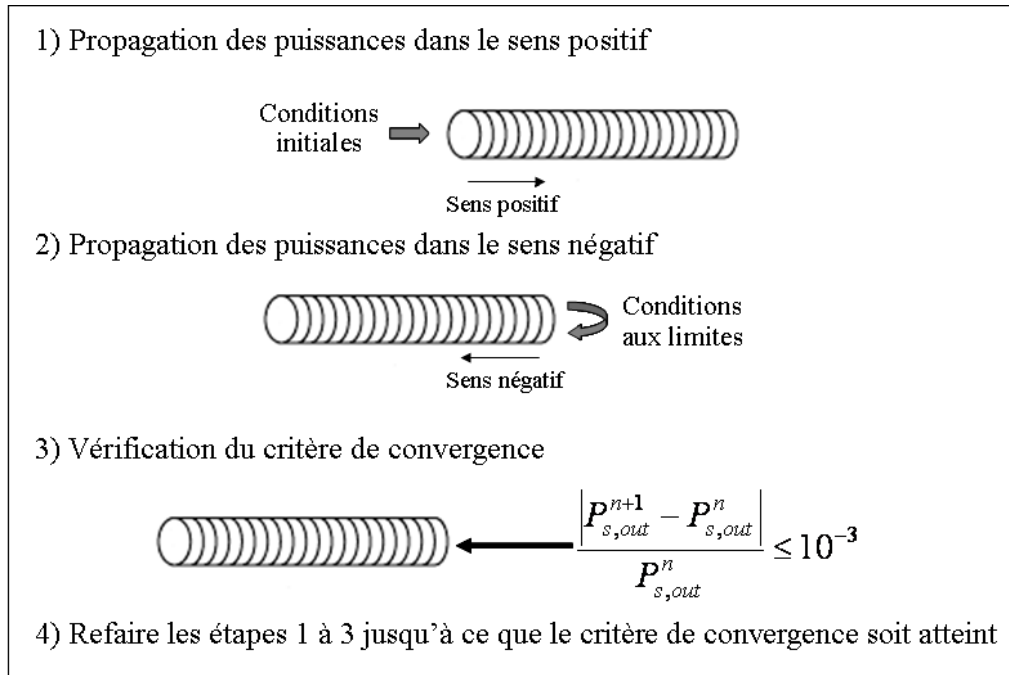
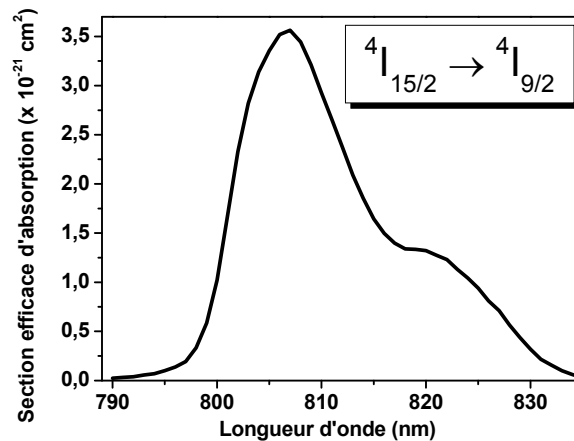


Figure 5.2.4 : Principe de la simulation de l'amplification optique dans une fibre de verre [18].

## 5.2.2 Résultats de la simulation

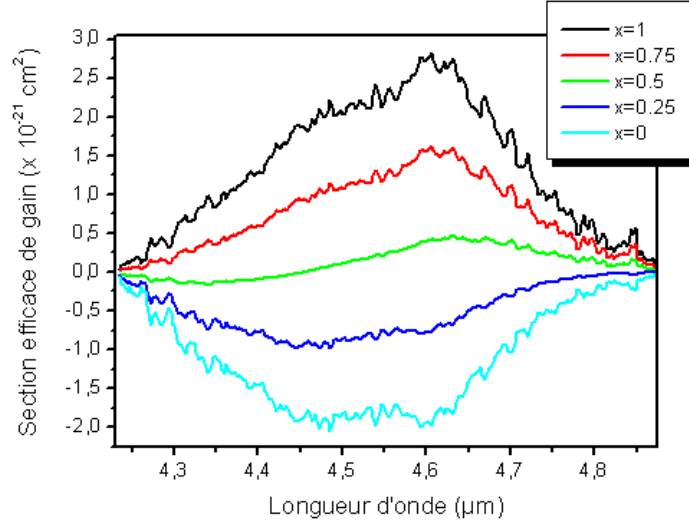
### 5.2.2.1 Longueurs d'onde de pompe et de signal

Pour amplifier un signal moyen infrarouge autour de 4,6  $\mu\text{m}$  dans une fibre de verre 2S2G dopée erbium, il est nécessaire d'effectuer un pompage optique du niveau  $^4I_{9/2}$  depuis le niveau fondamental  $^4I_{15/2}$ . Pour avoir un pompage optique efficace, il est préférable de se situer au maximum de la section efficace de la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  (Figure 5.2.5) qui se situe vers 807 nm. Par la suite, nous avons donc simulé l'amplification dans les fibres 2S2G:Er<sup>3+</sup> pour une pompe de longueur d'onde  $\lambda_p = 807$  nm.

Figure 5.2.5 : Section efficace d'absorption de la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  dans le verre 2S2G dopé Er<sup>3+</sup>.

Afin de déterminer la longueur d'onde à laquelle l'amplification du signal est susceptible d'être la plus importante dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup>, il est intéressant d'étudier l'évolution de la section efficace de gain  $\sigma_g$  [19] de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  en fonction du taux d'inversion de population  $x = N_4/(N_4 + N_3)$  :

$$\sigma_g(\lambda) = x \cdot \sigma_{43}(\lambda) - (1 - x) \cdot \sigma_{34}(\lambda) \quad (5.17)$$



**Figure 5.2.6 : Evolution de la section efficace de gain autour de 4,6 μm dans le verre 2S2G:Er<sup>3+</sup> en fonction du taux d'inversion de population.**

Sur la Figure 5.2.6, on constate que pour la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , lorsque l'inversion de population est réalisée ( $x > 0,5$ ), le maximum de section efficace de gain se situe à 4,6 μm. Par la suite, les simulations ont donc été faites pour un signal de longueur d'onde  $\lambda_s = 4,6$  μm.

Les résultats que nous allons présenter ont pour but d'illustrer l'influence des principaux paramètres optogéométriques de la fibre (rayon et longueur de la fibre, pertes de propagation et concentration en ions dopants) et des puissances de signal et de pompe sur l'évolution du gain net défini par l'équation suivante :

$$G(dB) = 10 \cdot \log_{10} \left( \frac{P_s(z = L)}{P_s(z = 0)} \right) \quad (5.18)$$

Notons que dans cette formule, nous ne tenons pas compte des pertes de réflexion en entrée et en sortie de fibre.

Lorsqu'aucune précision supplémentaire n'est apportée, les simulations ont été menées sur une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> dopée 5000 ppm. Les grandeurs physiques qui caractérisent cette fibre sont reportées dans le Tableau 5.2.2 et proviennent des mesures optiques et spectroscopiques détaillées dans les chapitres 2 et 4.

Diamètre de la fibre	$\varnothing_{fibre}$	50 $\mu\text{m}$
Longueur de la fibre	$L$	5 cm
Concentration en ions Er <sup>3+</sup>	$N_{Er}$	$5,8 \times 10^{19}$ ions/cm <sup>3</sup>
Longueur d'onde du signal	$\lambda_s$	4,6 $\mu\text{m}$
Puissance du signal à l'entrée de la fibre	$P_s$	100 $\mu\text{W}$
Perte intrinsèque du signal dans la fibre	$\alpha_s$	5 dB/m
Section efficace au pic d'émission du signal	$\sigma_{43}(\lambda_s)$	$2,75 \times 10^{-21}$ cm <sup>2</sup>
Section efficace au pic d'absorption du signal	$\sigma_{34}(\lambda_s)$	$1,99 \times 10^{-21}$ cm <sup>2</sup>
Longueur d'onde de la pompe	$\lambda_p$	807 nm
Puissance de pompe injectée dans la fibre	$P_p$	1 W
Perte intrinsèque de la pompe dans la fibre	$\alpha_p$	60 dB/m
Section efficace au pic d'absorption du signal	$\sigma_{14}(\lambda_p)$	$3,6 \times 10^{-21}$ cm <sup>2</sup>
Perte par réflexion de Fresnel en extrémité de fibre	$R$	15 %

**Tableau 5.2.2 : Paramètres physiques de la fibre 2S2G dopée 5000 ppm en ions Er<sup>3+</sup> utilisés pour la modélisation.**

#### 5.2.2.2 Influence de la puissance du signal

La Figure 5.2.7 illustre l'influence de la puissance du signal à 4,6  $\mu\text{m}$  sur le gain net à l'extrémité d'une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup>. On remarque que pour une puissance de pompe donnée ( $P_p = 1\text{W}$  à 807 nm), lorsque la puissance du signal en entrée est suffisamment faible, le gain est indépendant de cette puissance d'entrée. Cette valeur du gain est appelée gain à faible signal. À mesure que la puissance d'entrée du signal augmente, l'inversion de population diminue : il y a saturation du gain. Dans ce cas, le gain net commence à diminuer à partir d'une puissance de signal de l'ordre de 1 mW. Pour la suite des simulations, nous nous placerons donc en régime de faible signal en fixant la puissance de signal injecté à 100  $\mu\text{W}$ .

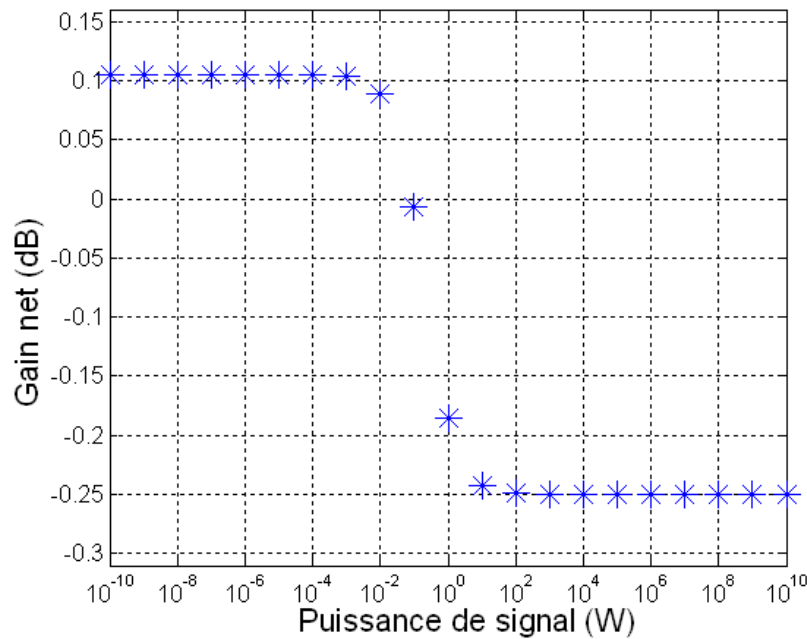


Figure 5.2.7 : Evolution du gain net à 4,6  $\mu\text{m}$  en bout de 5 cm de fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> en fonction de la puissance de signal injectée en entrée. La puissance de pompe à 807 nm est fixée à 1 W.

### 5.2.2.3 Influence du diamètre de la fibre

Pour une puissance de pompe donnée, sur la Figure 5.2.8, on voit clairement que le gain net de l'amplificateur à fibre augmente à mesure que la section de la fibre diminue. En fait, cela s'explique par une diminution de l'intensité de saturation de la pompe avec le diamètre de la fibre : le nombre de photons de pompe par ion Er<sup>3+</sup> augmente. Cependant, pour une fibre monoindice, il nous est difficile expérimentalement de réduire le diamètre de la fibre à moins de 50  $\mu\text{m}$ . D'autre part, la réduction du diamètre de la fibre revient à augmenter la densité de puissance de pompe. Or, expérimentalement, nous avons constaté que pour un pompage optique continu à 807 nm, le seuil de rupture des fibres 2S2G se situe aux alentours de 55 kW/cm<sup>2</sup>, ce qui équivaut à une puissance moyenne de 1,5 W pour une fibre 50  $\mu\text{m}$  de cœur. Notons que cette valeur de seuil de rupture est plus faible que celle annoncées par Busse et al. [20] à 125 kW/cm<sup>2</sup> à 5,4  $\mu\text{m}$  dans le verre As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> non dopé. Toutefois, notre valeur reste cohérente, puisque dans les verres 2S2G le niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> se désexcite en partie non radiativement (l'efficacité quantique de ce niveau est de 64 %). Cette dissipation d'énergie se traduit par une élévation locale de la température dans la matrice vitreuse. De plus, vu la proximité du band gap (580 nm pour le verre 2S2G contre 604 nm pour le verre As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), l'absorption de la matrice, également source de chaleur, est plus importante à 807 nm dans le verre 2S2G que dans le verre As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à 5,4  $\mu\text{m}$ . Les verres de chalcogénures étant de mauvais conducteurs de la chaleur (la conductivité thermique des verres chalcogénures est de l'ordre de 0,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> contre 1,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour les verre de silice), l'élévation de température plus forte dans le verre 2S2G que dans le verre As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, explique l'écart entre les seuils de rupture des fibres réalisées à partir de ces matériaux.

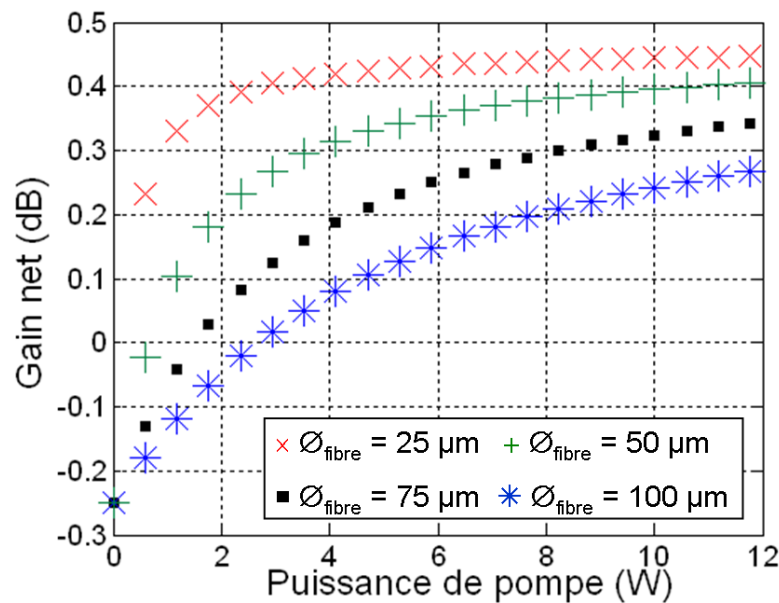


Figure 5.2.8 : Evolution du gain net à 4,6 µm au bout de 5 cm de fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> en fonction de la puissance de pompe à 807 nm injectée en entrée pour différents diamètres de fibre.

#### 5.2.2.4 Influence des pertes de propagation aux longueurs d'onde de la pompe et du signal

Pour obtenir de l'amplification à 4,6 µm, la fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> est pompée à 807 nm. Or, à cette longueur d'onde, les pertes de propagation sont considérables. Si, à 4,6 µm, nous sommes parvenus à atteindre des pertes de propagation de 2 à 5 dB/m selon le taux de dopage (cf. chapitre 2, § 2.6.3). En revanche, à la longueur d'onde de pompe, en pied de bande d'absorption de l'erbium, les pertes se chiffrent encore à 60 dB/m. L'efficacité du pompage s'en trouve grandement affectée puisque pour des puissances inférieures à 1 W, 15 cm de fibre suffisent à atténuer la totalité de la pompe (Figure 5.2.9, à gauche). L'influence des pertes de propagation à la longueur d'onde du signal se traduit quant à elle sur le gain net en sortie de fibre (Figure 5.2.9, à droite). Comme la puissance de pompe diminue le long de la fibre, l'inversion de population devient de plus en plus faible à mesure que le signal progresse : le gain diminue. Plus les pertes de propagation sur le faisceau de pompe sont importantes, plus la longueur de fibre dans laquelle le gain compense les pertes passives sur le signal est courte et moins le signal est amplifié.



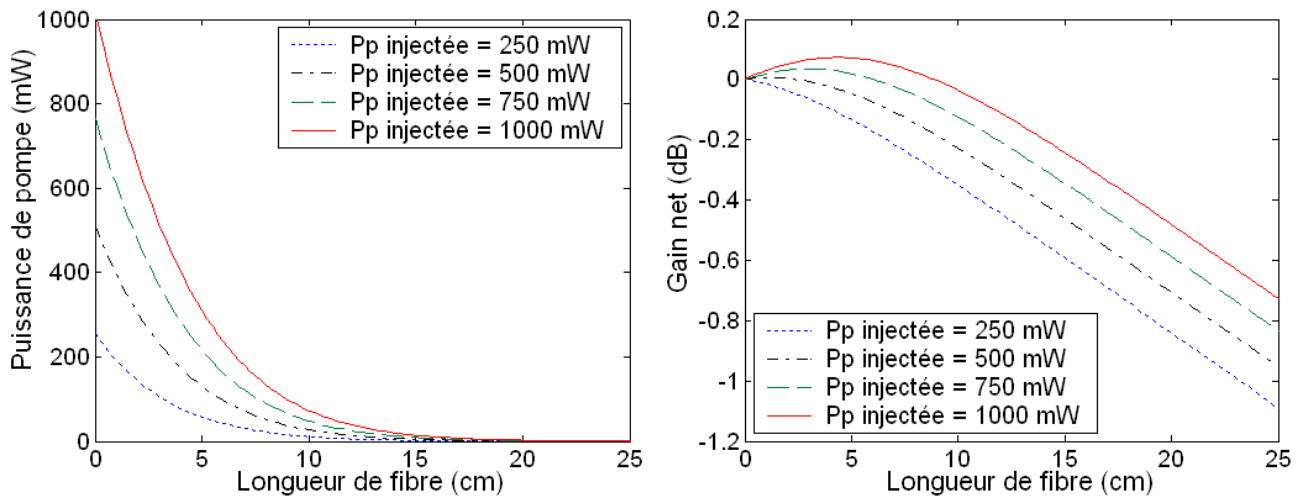


Figure 5.2.9 : Absorption de la pompe (à gauche) et évolution du gain net à 4,6  $\mu\text{m}$  (à droite) dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> en fonction de la longueur de la fibre pour différentes puissances de pompe injectée à 807 nm.

A droite sur la Figure 5.2.10, on remarque que pour une puissance de pompe fixée, la réduction des pertes de propagation à 807 nm permet d'augmenter la longueur efficace d'amplification de la fibre : elle passe de 5 à 11 cm lorsque les pertes de pompe diminuent de 60 à 10 dB/m. Toutefois, le gain par unité de longueur dans les fibres 2S2G dopées Er<sup>3+</sup> étant faible, les pertes de propagation sur le signal ont une influence encore plus critique. En effet, en réduisant ces pertes de 5 à 1 dB/m, la longueur efficace de la fibre est non seulement doublée (de 5 à 12 cm), mais le gain maximum a augmenté de 0,3 dB (de 0,1 à 0,4 dB).

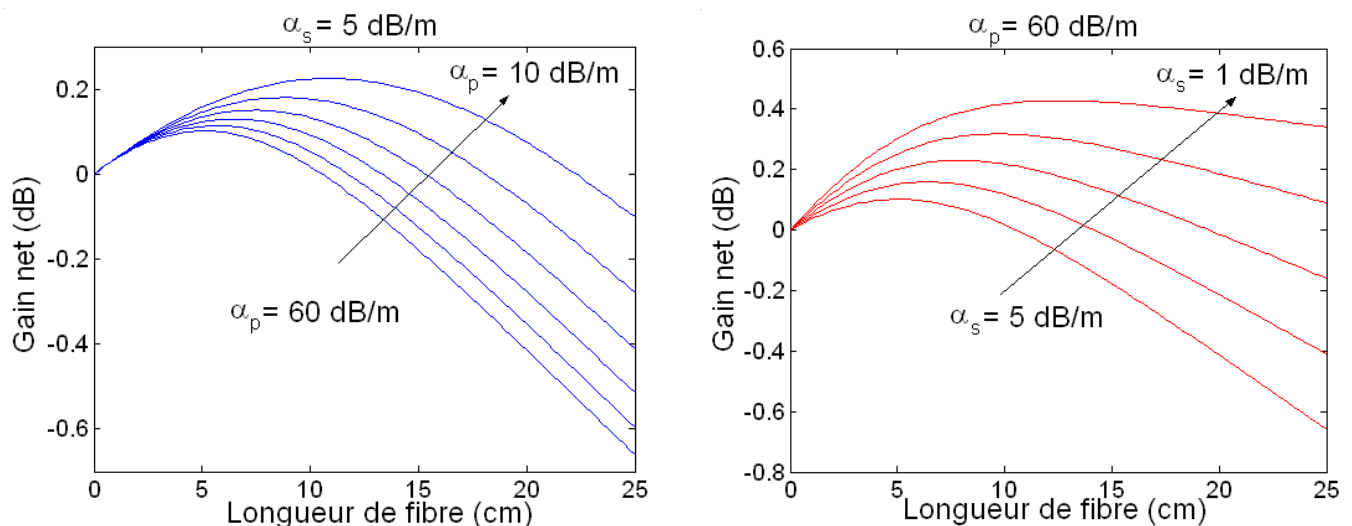


Figure 5.2.10 : Evolution du gain net à 4,6  $\mu\text{m}$  dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> en fonction de la longueur de la fibre : (à gauche) les pertes de propagations sur la pompe à 807 nm varient de 10 à 60 dB/m, (à droite) les pertes de propagation à 4,6  $\mu\text{m}$  sur le signal varient de 1 à 5 dB/m. La puissance de pompe est fixée à 1 W.

Aux courtes longueurs d'onde, les pertes optiques liées à la diffusion de Mie (variation des pertes en  $1/\lambda^2$ ) sont exacerbées. Il est très difficile de s'affranchir complètement de cette diffusion extrinsèque au matériau. De plus, le band-gap du verre 2S2G se situe à 580 nm. De ce fait, à 807 nm, les pertes intrinsèques du

matériau (par diffusion Rayleigh et par absorption due aux transitions électroniques) sont plus importantes qu'à la longueur d'onde du signal.

Par rapport au verre 2S2G, le gallium n'entre pas dans la composition du verre 2SG (verre du système GeSbS dont le band-gap se situe à 610 nm). Les méthodes de purification pour ce verre sont donc plus performantes mais contrairement au verre 2S2G, il ne peut être dopé au-delà de quelques centaines de ppm en ions de terres rares. Expérimentalement, pour les fibres 2SG développées dans l'équipe Verres et Céramiques, l'atténuation minimale obtenue à ce jour autour de 800 nm se situe à 20 dB/m. Pour le moment, dans les fibres 2S2G, considérer des pertes optiques à la longueur d'onde de pompe (807 nm) inférieures à 20 dB/m ne nous semblent donc pas réalistes.

En revanche, la diminution des pertes de propagation à la longueur d'onde du signal (4,6  $\mu$ m) dans les fibres 2S2G dopées 5000 ppm en ions Er<sup>3+</sup> paraît tout à fait concevable. En effet, pour des fibres 2S2G dopées 1000 ppm en ions Er<sup>3+</sup>, nous sommes parvenu à obtenir des pertes de l'ordre de 2 dB/m à 4,6  $\mu$ m. Or, nous avons vu dans le chapitre 2, que la pureté du sulfure d'erbium utilisé pour la synthèse des préformes de verre 2S2G dopée Er<sup>3+</sup> conditionnait en partie le minimum d'atténuation accessible dans ces fibres. Dans la mesure où l'on parvient à purifier suffisamment le sulfure de terre rare, le niveau de pertes à 4,6  $\mu$ m dans les fibres dopées à 5000 ppm doit pouvoir être réduit au moins à celui des fibres plus faiblement dopées.

#### 5.2.2.5 Influence de la concentration en ion erbium

La Figure 5.2.11 montre l'évolution du gain net dans une fibre 2S2G dopée 1000, 5000, 10000 et 15000 ppm en ions Er<sup>3+</sup> ( $N_{Er}$  varie de 1,16 à 17,4  $\times 10^{19}$  ions/cm<sup>3</sup>). Pour effectuer ces calculs, nous nous sommes placés dans l'hypothèse où l'accroissement de la concentration en terres rares n'augmente pas les pertes de propagation aux longueurs d'onde de signal et de pompe (fixées à  $\alpha_s = 5$  dB/m et  $\alpha_p = 60$  dB/m).

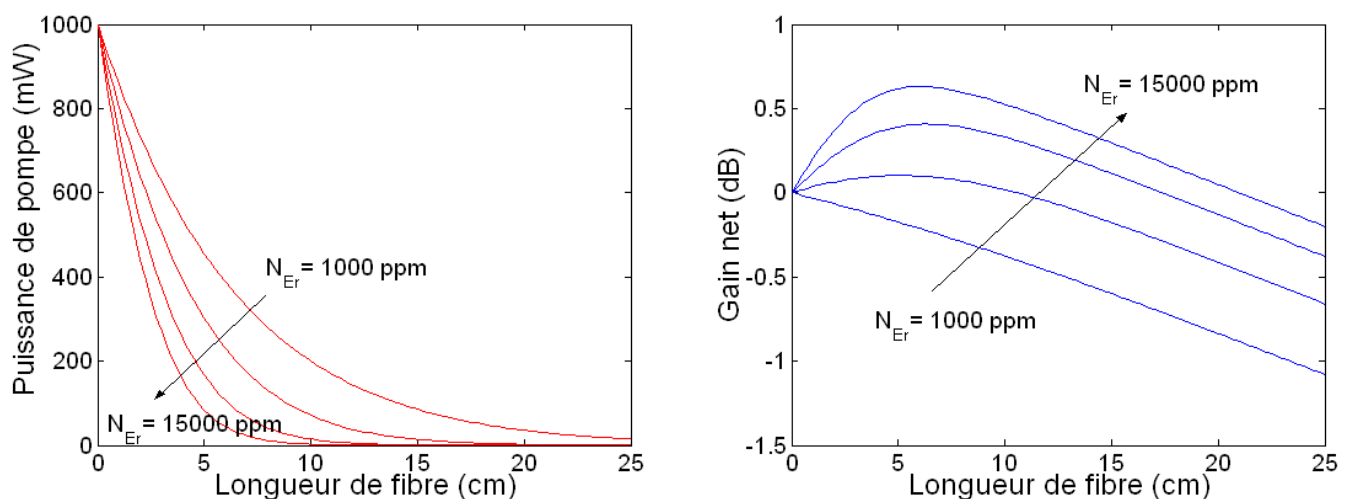


Figure 5.2.11 : Absorption de la pompe (à gauche) et évolution du gain net à 4,6  $\mu$ m (à droite) dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> en fonction du taux de dopage en ions Er<sup>3+</sup>. La puissance de pompe à 807nm est fixée à 1 W et les pertes de propagation à  $\alpha_s = 5$  dB/m et  $\alpha_p = 60$  dB/m.

Il est logique de constater qu'avec l'augmentation du taux de dopage, la pompe est totalement absorbée sur une longueur de fibre plus courte et la valeur maximum du gain net croît. Toutefois, ces observations sont à prendre avec précaution puisque le modèle néglige les transferts d'énergie entre ions erbium. Or, nous avons vu au paragraphe 5.1, que si cette approximation peut s'avérer correct dans le cas d'une fibre 2S2G dopée 1000 ppm, elle l'est de moins en moins à mesure que la concentration en ions Er<sup>3+</sup> augmente. Ainsi, les transferts susceptibles de vider le niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> pourraient au mieux, limiter l'augmentation du gain net avec la concentration de dopant et au pire, empêcher l'inversion de population à l'équilibre entre les niveaux <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>.

#### 5.2.2.6 Bilan sur la modélisation

Pour résumer, nous avons vu que différents paramètres peuvent influencer plus ou moins fortement sur la valeur du gain net en sortie de fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup>.

Si en régime faible signal, la puissance du signal n'a pas d'influence sur la valeur de gain net accessible dans un amplificateur à fibre 2S2G dopé erbium, celle de la pompe a un rôle essentiel. En effet, sur les Figure 5.2.8 et Figure 5.2.9 nous avons vu que l'augmentation de la densité de pompe injectée dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> contribue à allonger la longueur de fibre efficace et à augmenter la valeur du maximum de gain net. Cependant, en pratique, cette densité de pompe est limitée par le seuil de rupture de la fibre. Une fibre de 50 µm de diamètre ne pourra pas supporter plus de 1,5 W de puissance de pompe.

Pour une puissance de pompe fixée, la concentration de dopant a un impact direct sur la capacité d'amplification de ces fibres. Toutefois, nous devons garder à l'esprit que, en plus d'accroître les probabilités de transferts d'énergie, l'augmentation du taux de dopage s'accompagne expérimentalement d'une hausse des pertes de propagation aux longueurs d'onde de pompe et de signal (ce paramètre n'a pas été pris en compte dans les simulations présentées Figure 5.2.11).

Par ailleurs, les valeurs des pertes de propagation sur le signal et la pompe le long de la fibre sont des paramètres critiques pour l'amplification à 4,6 µm dans le système 2S2G:Er<sup>3+</sup>. Ces pertes sont en partie liées à la pureté du dopant utilisé pour la préparation des préformes de fibrage. En purifiant le sulfure de terre rare commercial avant la fabrication du verre, nous pensons donc pouvoir réduire les pertes sur le signal de 5 à 1 dB/m et ainsi augmenté de 0,3 dB le gain net dans l'amplificateur à fibre 2S2G dopé 5000 ppm en ions Er<sup>3+</sup>.

Mais, même dans ces conditions, le gain net maximum à 4,6 µm dans les fibres 2S2G dopées erbium reste faible (inférieur à 0,5 dB) et ne compense pas les pertes par réflexion de Fresnel sur les faces d'entrée et de sortie de la fibre (~ -0,7 dB/face).

### 5.2.3 Mesures de gain

Selon les résultats de simulation présentés ci-dessus, en régime continu (avec  $P_p = 1$  W et  $P_s = 100$  µW), dans une fibre 2S2G dopée 5000 ppm en ions Er<sup>3+</sup> ( $L_{fibre} = 5$  cm,  $\varnothing_{fibre} = 50$  µm,  $\alpha_s = 5$  dB/m et  $\alpha_p = 60$  dB/m), il est possible d'atteindre une inversion de population entre les niveaux <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> conduisant à un gain net de

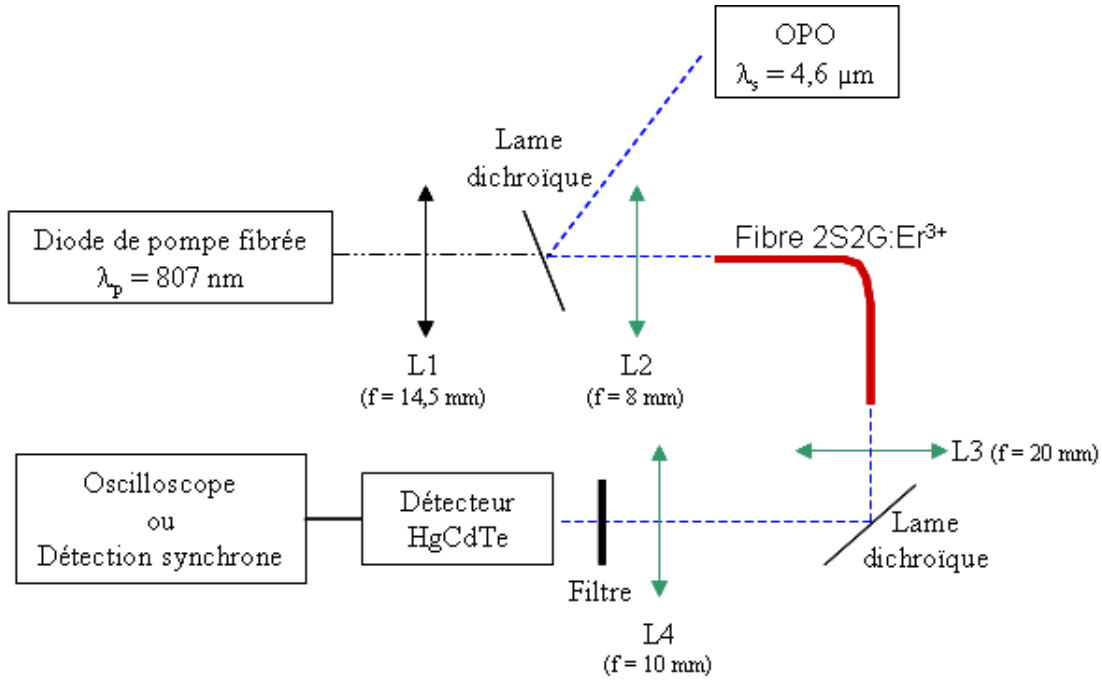
0,1 dB à 4,6  $\mu\text{m}$ . Expérimentalement, il doit donc être possible de mettre en évidence un gain dit "on/off" (noté  $g_{on/off}$ ) qui mesure l'accroissement du signal lié à la pompe. En nommant respectivement  $P_{s,on}$  et  $P_{s,off}$  la puissance de signal en sortie de fibre avec et sans faisceau de pompe, le gain on/off se définit comme suit :

$$g_{on/off}(dB) = 10 \cdot \log_{10} \left( \frac{P_{s,on}}{P_{s,off}} \right) \quad (5.19)$$

Récemment, à l'aide du montage<sup>1</sup> illustré à la Figure 5.2.12, nous avons tenté de mettre en évidence un gain on/off dans une fibre 2S2G dopée Er<sup>3+</sup> présentant les caractéristiques suivantes :  $N_{Er} = 5,8 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>3</sup> (équivalent à 5000 ppm),  $L_{fibre} = 25$  cm (le choix de cette longueur de fibre s'est fait pour des contraintes expérimentales),  $\varnothing_{fibre} = 50$   $\mu\text{m}$ ,  $\alpha_s = 5$  dB/m et  $\alpha_p = 60$  dB/m. En régime continu, pour cette fibre, le modèle prévoit un gain on/off égal à 0,6 dB, soit un accroissement lié à la pompe de 15 %.

Dans le montage décrit Figure 5.2.12, la fibre dopée est pompée à 807 nm par une diode fibrée multimode ( $ON = 0,15$  et  $\varnothing_{cœur} = 105$   $\mu\text{m}$ ) délivrant jusqu'à 2 W et pouvant être modulée à l'aide d'un générateur de tension externe. Le faisceau signal est fourni par un oscillateur paramétrique optique (OPO, utilisant un tantalate de lithium polarisé périodiquement, ou PPLT, comme milieu non linéaire) accordable entre 4,25 et 4,70  $\mu\text{m}$ , et pompé par un laser impulsif YAG:Nd (Osprey Series, Quantronix). Cet OPO génère des impulsions courtes ( $\sim 8$  ns) à une fréquence de 1 kHz et une énergie de 2  $\mu\text{J}$ /impulsion. Pour pouvoir coupler les faisceaux de pompe et de signal dans la fibre 2S2G et dévier le faisceau de signal en sortie de fibre, nous avons utilisé des lames dichroïques en ZnSe ( $T(0^\circ) = 70$  % à 807 nm,  $R(0^\circ \text{ et } 45^\circ) = 95$  % à 4,6  $\mu\text{m}$ ). Les optiques utilisées sur le trajet du faisceau à 4,6  $\mu\text{m}$ , sont des lentilles en ZnSe ( $T = 80$  %) et l'optique de collimation en sortie de diode de pompe est une lentille en silice. L'intensité du signal à 4,6  $\mu\text{m}$  en sortie de fibre avec et sans le faisceau de pompe est mesuré à l'aide d'un détecteur HgCdTe relié à un oscilloscope synchronisé sur les impulsions du laser YAG:Nd ou à une détection synchrone synchronisé à la fréquence de pompe. Pour s'affranchir de la contribution de la pompe et du bruit environnant, et ne mesurer que l'intensité du faisceau signal, nous avons utilisé un filtre coupant les longueurs d'onde inférieures à 3,5  $\mu\text{m}$ .

<sup>1</sup> Ce montage a été réalisé à l'ONERA, en collaboration avec Guillaume Canat du département Optique Théorique et Appliquée (DOTA) et Antoine Godard du département Mesures Physiques (DMPH).

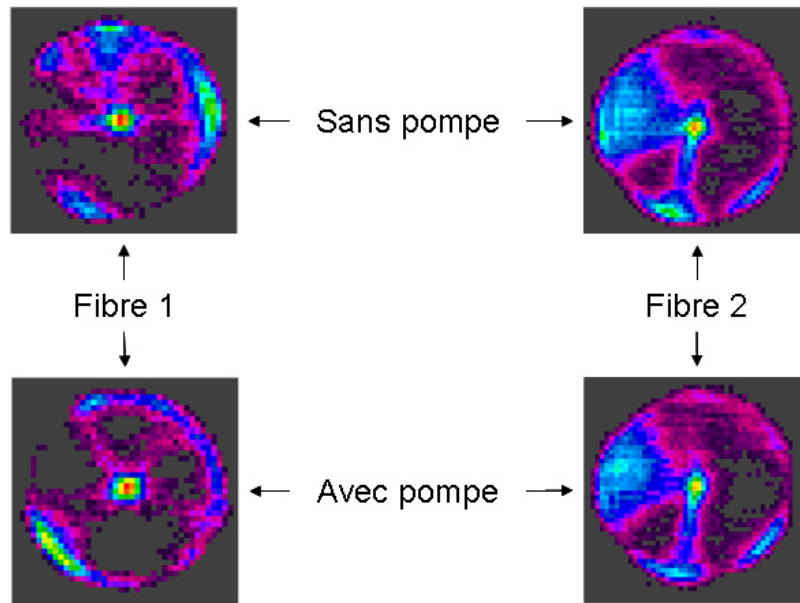


**Figure 5.2.12 : Montage de mesure de gain on/off à 4,6 μm dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup>.**

Dans cette configuration, nous avons pu observer l'émission spontanée à 4,6 μm mais, nous ne sommes pas parvenus à détecter d'accroissement du signal en présence de la pompe quand elle est envoyée en continu. Toutefois, cela ne signifie pas que l'observation d'amplification dans les fibres 2S2G:Er<sup>3+</sup> est impossible. Il se peut qu'à cause des transferts d'énergie que nous avons négligés dans notre modèle, avec les puissances de pompe disponibles, on ne puisse atteindre une inversion de population à l'équilibre entre les niveaux <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>. Cependant, même si cette inversion n'est pas satisfaite à l'équilibre, elle peut l'être en régime transitoire. En effet, lors de l'absorption de la pompe par la fibre initialement non pompée, la population du niveau <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> croît plus rapidement que celle du niveau <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. L'équilibre des populations entre ces deux niveaux est atteint en un temps voisin du temps de vie du niveau supérieur, soit environ 700 μs. En modulant la pompe, on empêche l'équilibre des populations d'être atteint et ainsi, on peut favoriser l'amplification. Nous avons donc tenté de moduler la pompe avec des créneaux de 500 μs à une fréquence de 500 Hz. Mais, là encore, nous ne sommes pas parvenus à isoler de phénomène d'amplification.

Toutefois, le gain à détecter étant faible, nous pensons que le montage utilisé pour ces essais n'était pas le mieux adapté. En effet, le bruit basse fréquence (thermique et quantique) du signal de l'OPO n'est pas filtré par l'oscilloscope. Or en régime continu, ce bruit est de l'ordre de grandeur de la variation de signal à observer. De plus, lorsque la pompe est modulée, la bande passante de la chaîne de mesure (~ 1Hz) est trop faible par rapport à la largeur du signal impulsionnel de l'OPO (impulsions de 8 ns à une fréquence de 1kHz). Dans cette configuration, la mesure est dominée par l'émission spontanée dans la fibre masquant ainsi l'amplification. La superposition temporelle des signaux de pompe et de signal n'est donc pas favorable à la détection de l'amplification.

D'autre part, au cours de ces essais d'amplification, l'injection du faisceau monomode de l'OPO à 4,6  $\mu\text{m}$  dans les fibres monoindices 2S2G:Er<sup>3+</sup> ( $\varnothing_{\text{fibre}} = 50 \mu\text{m}$ ) a été contrôlée à l'aide d'une caméra pyroélectrique<sup>1</sup> opérant entre 2 et 12  $\mu\text{m}$ . À 4,6  $\mu\text{m}$ , une fibre monoindice de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre est hautement multimode (selon la formule  $N_{\text{modes}} = 2\pi^2 r^2 ON^2/\lambda^2$ , plus de 500 modes se propagent à 4,6  $\mu\text{m}$ ). En sortie de fibre, on s'attend donc à avoir une répartition homogène de l'énergie dans le plan de la fibre perpendiculaire à l'axe optique. Or, les images de la Figure 5.2.13 montrent que l'énergie du faisceau se concentre principalement dans le centre de la fibre et ce même au bout de 25 cm. L'injection simultanée du faisceau de pompe à 807 nm ne modifie que légèrement la répartition de l'énergie dans la fibre.



**Figure 5.2.13 : Répartition transverse de l'énergie du faisceau de l'OPO à 4,6  $\mu\text{m}$  en sortie de 25 cm de fibres monoindices 2S2G:Er<sup>3+</sup> ( $\varnothing_{\text{fibre}} = 50 \mu\text{m}$ ) avec et sans le faisceau de pompe à 807 nm. Les fibres 1 et 2 sont issues de préformes provenant de deux synthèses différentes.**

Ce "guidage" peut s'expliquer par une variation d'indice sur la section de la fibre due à une inhomogénéité locale de densité dans les préformes en verre. Il est donc probable qu'en plus du mauvais recouvrement temporel des faisceaux de pompe et de signal, nous ayons un recouvrement spatial peu favorable.

### 5.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, en nous appuyant sur la littérature, nous avons recensé les différents mécanismes de transferts d'énergie pouvant intervenir pour l'ion Er<sup>3+</sup> lorsqu'il se trouve dans le verre 2S2G. En utilisant un modèle simple basé sur les équations de populations, nous avons étudié l'influence de ces différents transferts

<sup>1</sup> Modèle Pyrocam de chez Spiricon équipé d'un détecteur LiTaO<sub>3</sub> et d'une fenêtre en germanium.

sur l'inversion de population entre les niveaux impliqués dans la transition moyen-IR à 4,6  $\mu\text{m}$ . Il est alors apparu que pour de faibles taux de dopage et en première approximation, ces transferts pouvaient être négligés.

Nous avons ensuite présenté un modèle permettant de prévoir les performances d'amplification à 4,6  $\mu\text{m}$  d'une fibre de verre 2S2G:Er<sup>3+</sup> monoindice en régime stationnaire. Ce modèle nous a permis d'estimer les différents paramètres clefs jouant sur les performances de l'amplificateur. Ainsi, nous avons pu voir qu'avec les contraintes expérimentales actuelles, le gain net attendu dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup> reste faible et ne dépasse pas 3 dB/m. Nous pouvons donc penser que dans ces conditions, l'obtention d'un effet laser dans une fibre 2S2G dopées Er<sup>3+</sup> et pompée par diode à 807 nm est peu probable.

Sur la fin de ce travail de thèse, nous avons tenté sans succès de mettre en évidence expérimentalement un effet d'amplification à 4,6  $\mu\text{m}$  dans une fibre 2S2G:Er<sup>3+</sup>. Pour mieux comprendre les raisons de cette absence d'amplification, il serait intéressant de modifier le modèle afin de décrire le comportement de l'amplificateur en régime impulsionnel et de prendre en compte les transferts d'énergie.

De manière générale, afin d'augmenter la valeur du gain net en sortie de fibre, nous devons envisager d'utiliser un schéma de pompage plus efficace. Pour ce faire, nous pouvons mettre à profit le fait que dans le verre 2S2G, le temps de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  est important (proche de 2 ms) et que les pertes par propagation entre 1,5 et 2  $\mu\text{m}$  dans les fibres monoindices sont de l'ordre de quelques dB/m. En effet, nous pensons que pour mettre plus efficacement les ions Er<sup>3+</sup> dans le niveau  $^4I_{9/2}$ , il est possible d'utiliser le schéma de pompage présenté sur la Figure 5.3.1. Dans ce schéma, le niveau  $^4I_{9/2}$  est peuplé par absorption consécutive de deux photons de pompe : le photon à 1,5  $\mu\text{m}$  sert à peupler le niveau  $^4I_{13/2}$  tandis que le photon à 1,7  $\mu\text{m}$  permet de peupler le niveau  $^4I_{9/2}$  par absorption dans l'état excité. Il serait donc intéressant de modifier le modèle déjà existant afin d'évaluer la répercussion de ce type de pompage sur la valeur du gain net en sortie de fibre.

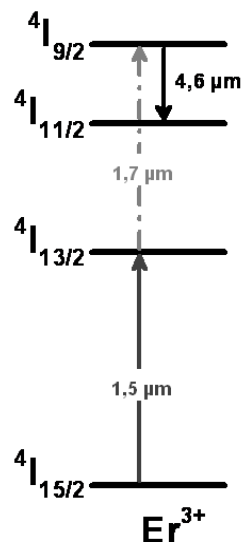


Figure 5.3.1 : Schéma de pompage du niveau  $^4I_{9/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> par absorption successive de deux photons : un premier à 1,5  $\mu\text{m}$  et un second à 1,7  $\mu\text{m}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Desurvire, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications*, Wiley-Interscience, **1994**.
- [2] M. J. F. Digonnet, *Rare-earth-doped Fiber Lasers and Amplifiers*, CRC Press, **2001**.
- [3] A. Braud, S. Girard, J. L. Doualan, M. Thuau, R. Moncorgé, A. M. Tkachuk, "Energy-transfer processes in Yb: Tm-doped KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, LiYF<sub>4</sub>, and BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3  $\mu\text{m}$ ", *Physical Review B*, 61 (8), **2000**, p. 5280.
- [4] J. L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, R. Moncorgé, "Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers", *Physical Review B*, 62 (7), **2000**, p. 4459.
- [5] M. Yokota, O. Tanimoto, "Effects of diffusion on energy transfer by resonance", *J. Phys. Soc. Japan*, 22 (3), **1967**, p. 779.
- [6] A. I. Burshtein, "Hopping mechanism of energy transfer", *Sov. Phys. JETP*, 35, **1972**, p. 882.
- [7] T. Förster, "Intermolecular energy transfer and fluorescence", *Ann. Physics*, 2, **1948**, p. 55.
- [8] D. L. Dexter, "A theory of sensitized fluorescence in solids", *J Chem Phys*, 21, **1953**, p. 836.
- [9] M. Pollnau, T. Graf, J. E. Balmer, W. Lüthy, H. P. Weber, "Explanation of the cw operation of the Er<sup>3+</sup> 3  $\mu\text{m}$  crystal laser", *Physical Review A*, 49 (5), **1994**, p. 3990.
- [10] D. J. Coleman, P. Golding, T. A. King, S. D. Jackson, "Spectroscopic and energy-transfer parameters for Er<sup>3+</sup>-doped and Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>-codoped GeGaS glasses", *Journal of the Optical Society of America B*, 19 (9), **2002**, p. 1982.
- [11] K. Kadono, T. Yazawa, S. Jiang, J. Porque, B.-C. Hwang, N. Peyghambarian, "Rate equation analysis and energy transfer of Er<sup>3+</sup>-doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 331 (1-3), **2003**, p. 79.
- [12] A. J. Garcia-Adeva, R. Balda, J. Fernandez, E. E. Nyein, U. Hommerich, "Dynamics of the infrared-to-visible upconversion in an Er<sup>3+</sup>-doped KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> crystal", *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 72 (16), **2005**, p. 165116.
- [13] P. S. Golding, S. D. Jackson, T. A. King, M. Pollnau, "Energy transfer processes in Er<sup>3+</sup>-doped and Er<sup>3+</sup>,Pr<sup>3+</sup>-codoped ZBLAN glasses", *Physical Review B*, 62 (2), **2000**, p. 856.
- [14] R. Balda, A. J. Garcia-Adeva, M. Voda, J. Fernández, "Upconversion processes in Er<sup>3+</sup>-doped KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>", *Physical Review B*, 69 (20), **2004**, p. 205203.
- [15] M. Takahashi, M. Shojiya, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Kadono, T. Ohtsuki, N. Peyghambarian, "Nonradiative decay processes and mechanisms of frequency upconversion of Er in ZrF-BaF-LaF glass", *Journal of Applied Physics*, 81, **1997**, p. 2940.
- [16] M. V. D. Vermelho, U. Peschel, S. Aitchison, "Simple and accurate procedure for modeling erbium-doped waveguide amplifiers with high concentration", *Lightwave Technology, Journal of*, 18 (3), **2000**, p. 401.
- [17] N. A. Brilliant, R. J. Beach, A. D. Drobshoff, S. A. Payne, "Narrow-line ytterbium fiber master-oscillator power amplifier", *Journal of the Optical Society of America B*, 19 (5), **2002**, p. 981.



- [18] B. Morasse, "Amplificateur à fibre double gaine codopée à l'erbium et à l'ytterbium : modélisation et vérification expérimentale", Thèse de l'Université Laval (Québec), **2006**.
- [19] R. Moncorgé, "Current Topics in Rare-earth Lasers" in *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, **2005**, 320.
- [20] L. E. Busse, J. A. Moon, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, "Chalcogenide fibers deliver high IR power", *Laser Focus World*, 32 (9), **1996**, p. 143.

# CHAPITRE 6

## SPECTROSCOPIE DE L'ION $\text{Dy}^{3+}$ DANS LES VERRES $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ ET $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$

6.1	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET ANALYSE DE JUDD-OFELT .....	145
6.2	SPECTROSCOPIE D'EMISSION .....	150
6.2.1	Section efficace d'émission de la transition ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ .....	150
6.2.2	Emission ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ dans les fibres dopées $\text{Dy}^{3+}$ .....	152
6.3	DYNAMIQUE DE FLUORESCENCE .....	154
6.4	CONCLUSION .....	159



L'ion dysprosium représente une alternative intéressante à l'ion erbium. En effet, les matériaux dopés au dysprosium offrent eux aussi la possibilité d'obtenir des rayonnements laser dans le moyen infrarouge. D'ailleurs, les cristaux de fluorure  $LiYF_4$  et de sulfure  $CaGa_2S_4$  dopés  $Dy^{3+}$  ont d'ores et déjà permis d'obtenir un effet laser à 4,3  $\mu m$  (cf. Chapitre 1).

L'émission située entre 4 et 5  $\mu m$  dans les matériaux dopés  $Dy^{3+}$ , correspond à la transition du niveau  ${}^6H_{11/2}$  vers le niveau  ${}^6H_{13/2}$ . Pour peupler le niveau émetteur, différentes longueurs d'onde de pompe peuvent être utilisées (Figure 6.2.3). La situation la plus favorable consiste à peupler directement le niveau  ${}^6H_{11/2}$  en utilisant une source de pompe à 1,7  $\mu m$ . Mais, il est également possible de tirer partie de la section efficace d'absorption élevée du multiplet ( ${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ ) autour de 1,3  $\mu m$ . Or, dans le chapitre précédent, nous avons vu que les fortes pertes de propagation à la longueur d'onde de pompe sont en partie responsable de la faible valeur de gain net accessible dans les fibres 2S2G dopées  $Er^{3+}$ . Puisque les pertes de propagation aux longueurs d'onde de pompe passent de 60 dB/m pour l'ion  $Er^{3+}$  à 10 dB/m pour l'ion  $Dy^{3+}$ , ce dernier peut s'avérer plus adapté pour l'amplification moyen infrarouge dans les fibres 2S2G.

D'autre part, comparativement aux verres de sulfures, les verres de sélénures possèdent des indices de réfraction linéaires plus élevés et des énergies de phonon plus faibles. Par rapport à la matrice  $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$  (2S2G), le verre  $Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60}$  (2S2G-Se) doit donc permettre d'augmenter les sections efficaces et l'efficacité quantique des transitions de l'ion  $Dy^{3+}$ .

Dans ce chapitre, nous allons donc étudier les propriétés spectroscopiques de l'ion  $Dy^{3+}$  dans les verres 2S2G et 2S2G-Se afin d'évaluer le potentiel laser de la transition moyen infrarouge  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  à 4,3  $\mu m$ .

## 6.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET ANALYSE DE JUDD-OFELT

Pour mesurer les spectres d'absorption, le dispositif utilisé est un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer (lambda 9), couvrant une gamme spectrale qui s'étend de 185 à 3200 nm. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote sur des échantillons  $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}:Dy^{3+}$  et  $Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60}:Dy^{3+}$  de 0,5 cm d'épaisseur. Le dysprosium a été introduit sous forme de sulfure  $Dy_2S_3$  dans le verre de sulfure et sous forme métallique dans le verre de sélénure. Ils sont dopés à hauteur de 10000 ppm en masse, soit  $1,19 \times 10^{20}$  ions. $cm^{-3}$  dans le verre de sulfure et  $1,73 \times 10^{20}$  ions. $cm^{-3}$  dans le verre de sélénure.

Les limites de transmission aux basses longueurs d'onde des verres 2S2G et 2S2G-Se se situent respectivement vers 580 nm et 860 nm. Le spectre d'absorption du verre de sulfure dopé  $Dy^{3+}$  montre sept bandes d'absorption autour de 2865, 1710, 1305, 1110, 915, 810 et 750 nm. Pour le verre de sélénure, les bandes à 810 et 750 nm ne sont pas visibles puisqu'elles se situent dans la zone d'absorption de la matrice vitreuse. Les sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$  respectives des transitions du niveau fondamental  ${}^6H_{15/2}$  vers les niveaux  ${}^6H_{13/2}$ ,  ${}^6H_{11/2}$ , ( ${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ ), ( ${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$ ),  ${}^6F_{7/2}$  et  ${}^6F_{5/2}$  et  ${}^6F_{3/2}$  dans le cas du verre de sulfure sont

représentées sur la Figure 6.1.2. La Figure 6.1.1 schématise la position des niveaux d'énergie de l'ion  $Dy^{3+}$  ainsi que les longueurs d'onde des transitions optiques entre les différents niveaux. Notons que l'absence d'absorption vers le niveau  ${}^6H_{5/2}$  (se situant vers 990 nm) peut se justifier par une valeur très faible de la section efficace d'absorption de cette transition observée également sur d'autres matériaux.

A partir des sections efficaces d'absorption, nous avons réalisé une analyse par la méthode de Judd-Ofelt sur le système vitreux 2S2G:Dy, similaire à celle présentée pour l'erbium dans le § 4.1 du chapitre 4. Pour le verre 2S2G-Se:Dy, les calculs sont encore en cours. Mais, déjà, nous pouvons constater que les sections efficaces d'absorption dans le verre de sélénure sont plus importantes que dans le verre de sulfure. Par exemple, pour la transition  ${}^6H_{15/2} \rightarrow ({}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2})$ , la section efficace d'absorption dans le verre de 2S2G s'élève à  $3,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  contre  $4,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  dans le verre 2S2G-Se. Notons que pour le dysprosium, certains niveaux sont trop proches en énergie pour être séparés (les multiplets  ${}^6F_{11/2}$  et  ${}^6H_{9/2}$ , par exemple). Dans ce cas, les deux niveaux sont traités ensemble et les éléments de matrice réduits des opérateurs  $U^{(2, 4, 6)}$  et  $\vec{L} + 2\vec{S}$  sont additionnés.

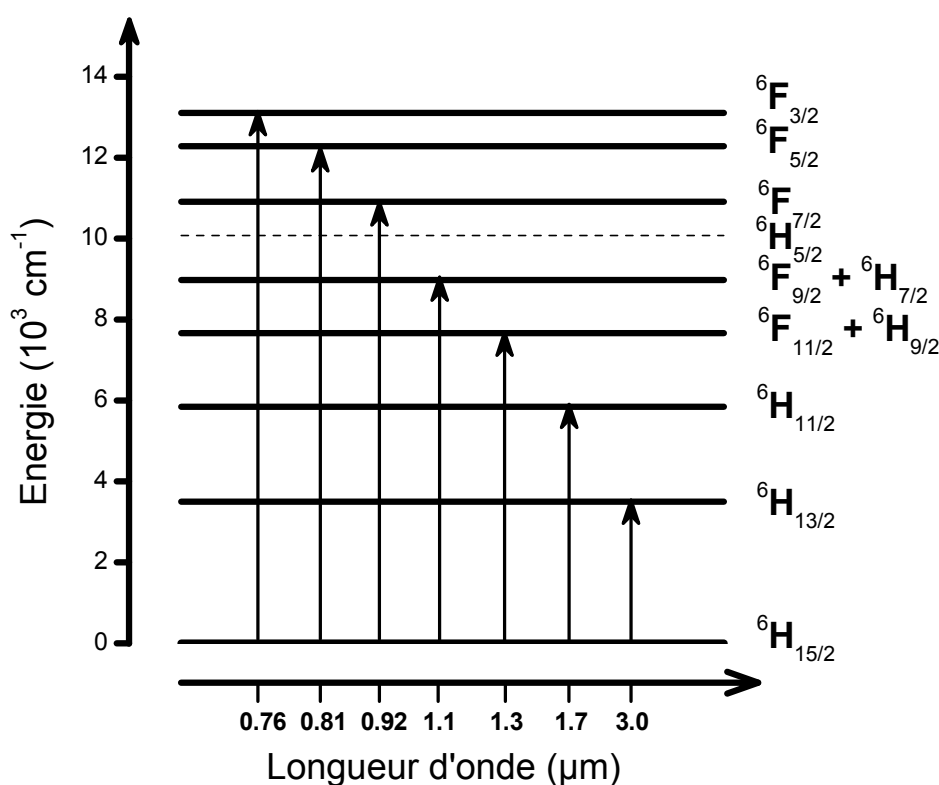


Figure 6.1.1 : Position des niveaux d'énergie de l'ion  $Dy^{3+}$  dans les verres de sulfures et de sélénures.

<sup>1</sup> Les éléments de matrice réduits de l'opérateur  $U^{(2, 4, 6)}$  utilisés pour cette étude sont ceux reportés par Carnall *et al.* dans la référence [1].

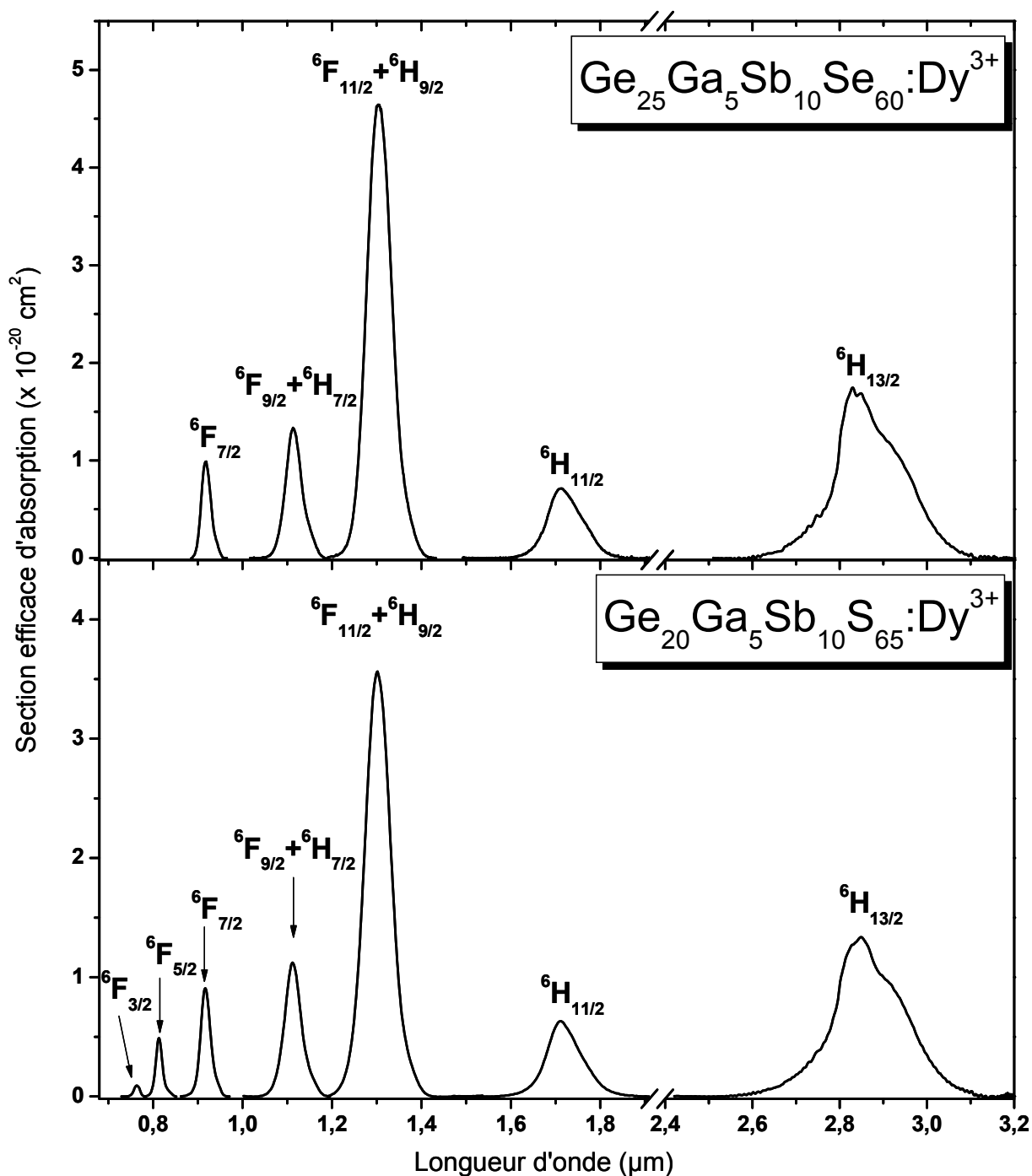


Figure 6.1.2 : Sections efficaces d'absorption de  $2S2G:Dy^{3+}$  et  $2S2G-Se:Dy^{3+}$ . Les mesures ont été effectuées sous atmosphère contrôlée.

Les forces de transitions dipolaires électriques mesurées  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  et calculées  $(S_{JJ'}^{DE})^{calc}$  pour chacune des absorptions de l'ion  $Dy^{3+}$  sont résumées dans le Tableau 6.1.1 pour le verre 2S2G. Notons que dans le cas du

dysprosium, la transition  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , présente un caractère dipolaire magnétique<sup>1</sup> non négligeable qu'il est nécessaire de prendre en compte.

Transition : ${}^6H_{15/2} \rightarrow$	$\lambda_{moy}$ (nm)	$S_{mes}^{DE}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}^{DE}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
${}^6H_{13/2}$	2866	5,682	5,381
${}^6H_{11/2}$	1710	2,418	2,500
${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$	1306	13,414	13,484
${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$	1112	3,330	3,416
${}^6F_{7/2}$	916	1,901	1,989
${}^6F_{5/2}$	810	0,776	0,763
${}^6F_{3/2}$	749	0,123	0,135

Tableau 6.1.1 : Forces de transitions dipolaires électriques mesurées<sup>2</sup> et calculées pour 2S2G:Dy<sup>3+</sup>.

Le meilleur accord est obtenu avec les paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) présentés dans le Tableau 6.1.2. Le faible écart type ( $\delta_{rms}(2S2G:Dy) = 0,17 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) et la valeur positive du paramètre  $\Omega_2$  confirme la validité du jeu de paramètres de Judd-Ofelt obtenus pour les systèmes vitreux 2S2G:Dy.

	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_6$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$ (2S2G) [ce travail]	10,67	3,02	2,21
$70Ga_2S_3-29La_2S_3-1Dy_2S_3$ [4]	11,3	1,0	1,3
$Ge_{25}Ga_5S_{70}$ [5]	11,90	3,58	2,17
$60TeO_2-25BaO-10ZnO-4Y_2O_3-1Dy_2O_3$ [6]	8,1	0,8	2,2
ZBLAN [7]	3,03	1,32	2,06

Tableau 6.1.2 : Paramètres de Judd-Ofelt déterminés dans différentes matrices dopées Dy<sup>3+</sup>.

<sup>1</sup> Pour prendre en compte les contributions dipolaires magnétiques, nous avons calculé les éléments de matrice de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  se rapportant aux transitions répondant aux règles de sélection ( $\Delta l = \Delta S = \Delta L = 0$  et  $\Delta J = 0, \pm 1$  avec  $0 \leftrightarrow 0$  interdite) en appliquant la méthode détaillée par Carnall *et al.* dans [2] en considérant en première approximation les fonctions propres des différents niveaux d'énergie comme pures [3].

<sup>2</sup> Pour le verre 2S2G:Dy<sup>3+</sup>, l'indice de réfraction aux longueurs d'onde considérées est calculé à partir de la relation  $n(\lambda) = 2,228 + 5,2 \cdot 10^4 / \lambda^2$ , déterminée à l'aide des valeurs d'indice mesurées par la technique du couplage par prisme à 633, 1301 et 1540 nm.

Comme dans le cas de l'ion  $Er^{3+}$ , l'importance du paramètre  $\Omega_2$  dans les matrices sulfures dopées  $Dy^{3+}$  traduit le haut degré de covalence des liaisons ligand/terre rare. De manière générale, les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt déterminés pour le verre 2S2G sont comparables à celles recensées dans la littérature pour des matrices de même nature.

Une fois les paramètres  $\Omega_i$  déterminés, il est possible de calculer les paramètres radiatifs des transitions optiques du dysprosium dans la matrice vitreuse 2S2G. Toutefois, compte-tenu des énergies de phonon du verre 2S2G ( $\hbar\omega_{max} = 350 \text{ cm}^{-1}$ ) et des faibles écarts énergétiques entre les niveaux successifs  ${}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6F_{7/2}$  et  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{3/2}$  et  $({}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2})$  ( $< 1200 \text{ cm}^{-1}$ ), ces niveaux se désexcitent de façon non radiative vers le niveau  $({}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2})$ . Les probabilités de transition radiative ( $A_{ed}$  et  $A_{md}$ ), les rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) des transitions optiques provenant des premiers niveaux excités de l'ion  $Dy^{3+}$  sont résumées dans le Tableau 6.1.3. Notons que dans le cas des transitions ayant pour origine les niveaux thermalisés  $({}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2})$ , le calcul des probabilités de transition radiative a d'abord été fait pour chacun des deux multiplets  ${}^{2S+1}L_J$  pris séparément puis combinées en tenant compte des dégénérescences  $g_{2S+1L_J} = 2J + 1$  des niveaux émetteurs [8] afin de déterminer les probabilités de transition radiative effectives  $A_{rad}^{eff}$  selon l'équation (5.1) :

$$A_{rad}^{eff} \left( {}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2} \right) = \frac{g_{{}^6F_{11/2}} \cdot A_{rad} \left( {}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2} \right) + g_{{}^6H_{9/2}} \cdot A_{rad} \left( {}^6H_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2} \right)}{g_{{}^6F_{11/2}} + g_{{}^6H_{9/2}}} \quad (5.1)$$

Une fois déterminée, la probabilité de transition radiative effective est utilisée pour calculer les rapports de branchement  $\beta_{eff}$  et la durée de vie radiative effective  $\tau_{eff}$  du double niveau  $({}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2})$ .

Transition		$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{moy}$ ( $\mu\text{m}$ )	$A_{ed}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{md}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$ (%)	$\tau_{rad}$ (ms)
${}^6H_{13/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	3489	2866	143	24	100	6,0
${}^6H_{11/2} \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	5847	1710	373	0	87	2,3
	${}^6H_{13/2}$	2358	4240	41	13	13	
$({}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}) \rightarrow$	${}^6H_{15/2}$	7657	1306	2580	0	91,5	0,3
	${}^6H_{13/2}$	4168	2400	222	0	7,9	
	${}^6H_{11/2}$	1810	5527	16	3	0,6	

Tableau 6.1.3 : Paramètres spectroscopiques du système 2S2G:Dy $^{3+}$  déduits de l'analyse de Judd-Ofelt.



À présent, à l'aide de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (cf. chapitre 3, § 3.4.3) nous allons pouvoir remonter aux sections efficaces d'émission de l'ion  $Dy^{3+}$  dans le verre 2S2G.

## 6.2 SPECTROSCOPIE D'EMISSION

### 6.2.1 Section efficace d'émission de la transition ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$

La section efficace d'émission de la transition située entre 4 et 5  $\mu m$  ( ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) dans le système vitreux 2S2G:Dy<sup>3+</sup> a été déterminée à l'aide de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (cf. chapitre 3, § 3.4.3), est présentée Figure 6.2.1. Dans le cas du verre 2S2G-Se:Dy<sup>3+</sup>, ne disposant pas des paramètres radiatifs de la transition issus des calculs de Judd-Ofelt, le spectre de fluorescence est présenté Figure 6.2.5 en unité arbitraire. Pour optimiser le rapport signal sur bruit, les enregistrements dans ce domaine de longueur d'onde ont été réalisés sur les échantillons les plus dopés ( $\leq$  à 5000 ppm). Pour ces deux matrices, le dysprosium a été introduit sous forme de sulfure Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Le dispositif utilisé pour mesurer ces spectres de fluorescence est le même que celui décrit au paragraphe 4.3.1 du chapitre 4, à l'exception de la longueur d'onde de pompe qui est fixée à 920 nm pour exciter les ions Dy<sup>3+</sup> dans le niveau  ${}^6F_{7/2}$ .

Selon la relation de Füchtbauer-Ladenburg (cf. Chapitre 3, équation 3.34), la section efficace d'émission d'une transition est proportionnelle au rapport  $\beta/(n^2 \cdot \tau_{rad})$  (où  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte). Or pour le verre 2S2G, la transition moyen infrarouge de l'ion Dy<sup>3+</sup> située autour de 4,3  $\mu m$  présente une durée de vie du niveau émetteur seulement trois fois plus longue pour un rapport de branchement nettement plus favorable ( $\tau_{rad}({}^6H_{11/2}) = 2,3$  ms,  $\beta = 13$  %) que celle de l'ion Er<sup>3+</sup> ( $\tau_{rad}({}^4I_{9/2}) = 0,7$  ms,  $\beta = 0,8$  %). Le rapport de proportionnalité est ainsi cinq fois supérieur dans le cas du 2S2G:Dy<sup>3+</sup> par rapport à celui de l'erbium. Il est donc logique de constater (Figure 6.2.1) que la section efficace d'émission de la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  ( $\lambda_{moy} = 4,24$   $\mu m$ ) dans le verre 2S2G:Dy<sup>3+</sup>, est supérieure à celle de la transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $\lambda_{moy} = 4,53$   $\mu m$ ) dans le verre 2S2G:Er<sup>3+</sup>. La section efficace de l'erbium est environ 85 % plus faible :  $\sigma_{em}({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}) = 2,7 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup> à 4,6  $\mu m$  pour l'erbium et  $\sigma_{em}({}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}) = 18,1 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup> à 4,3  $\mu m$  pour le dysprosium.

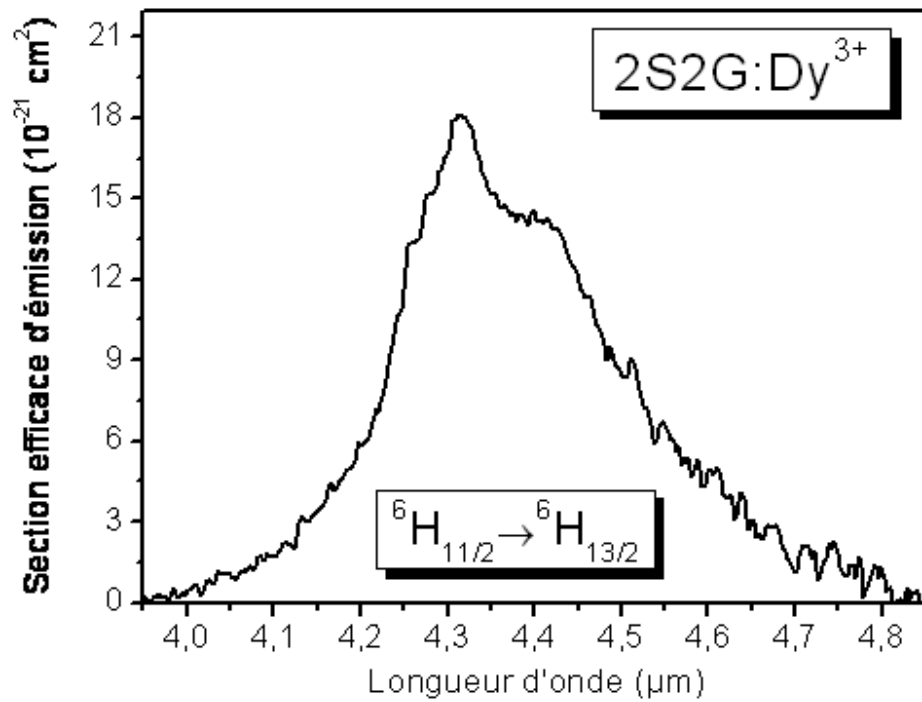


Figure 6.2.1 : Sections efficaces d'émission de la transition  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  dans le verre  $2\text{S2G:Dy}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{pompe}} = 920 \text{ nm}$ ). Les mesures ont été effectuées sous atmosphère contrôlée.

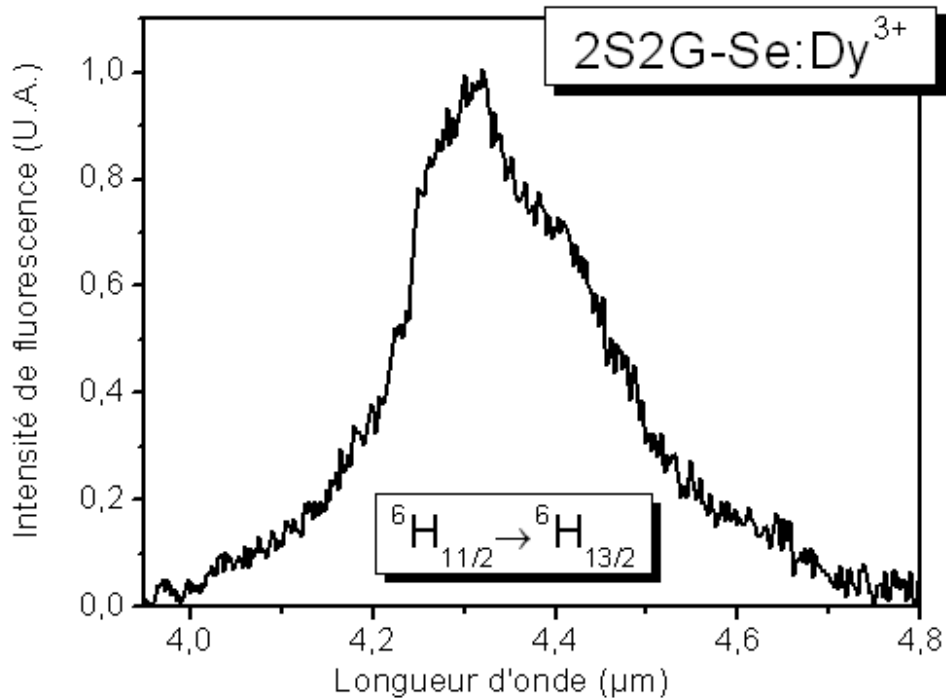
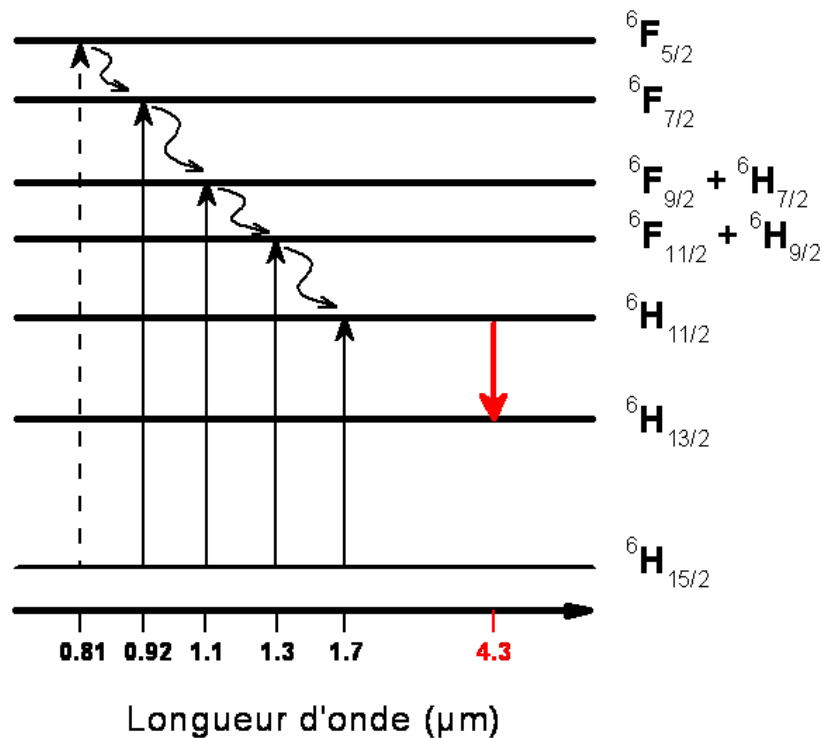


Figure 6.2.2 : Spectre de fluorescence de la transition  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  dans le verre  $2\text{S2G-Se:Dy}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{pompe}} = 920 \text{ nm}$ ). Les mesures ont été effectuées sous atmosphère contrôlée.

**6.2.2 Emission  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  dans les fibres dopées  $Dy^{3+}$** 

Comme avec les fibres 2S2G:Er<sup>3+</sup>, nous avons voulu observer la fluorescence moyen infrarouge, liée à la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , en propagation dans les fibres 2S2G et 2S2G-Se dopées  $Dy^{3+}$ . Selon la matrice vitreuse, plusieurs longueurs d'onde de pompe peuvent permettre d'observer cette émission (Figure 6.2.3). Dans notre cas, nous avons eu recours à deux longueurs d'onde de pompe en utilisant les sources suivantes :

- Un laser Sa:Ti pour le pompage à 920<sup>1</sup> nm.
- Un OPO<sup>2</sup> (pompe à 832 nm par le laser Sa:Ti) pour le pompage à 1300 nm.



**Figure 6.2.3 : Longueurs d'onde de pompe permettant d'observer la fluorescence à 4,3  $\mu m$  dans les verres de chalcogénures dopés  $Dy^{3+}$ . Seul le verre de sulfure permet un pompage à 810 nm.**

Les signaux de fluorescence entre 4 et 5  $\mu m$  ont été enregistrés en propagation sur des fibres monoindices (dopées 1000 ppm en ion  $Dy^{3+}$ ) à l'aide du montage schématisé sur la Figure 6.2.4.

<sup>1</sup> Mesures réalisées au CIMAP (ENSICAEN) en collaboration avec Jean-Louis Doualan.

<sup>2</sup> Mesures effectuées par Grégory Gadret et Frédéric Smektala à l'Institut Carnot de Bourgogne.

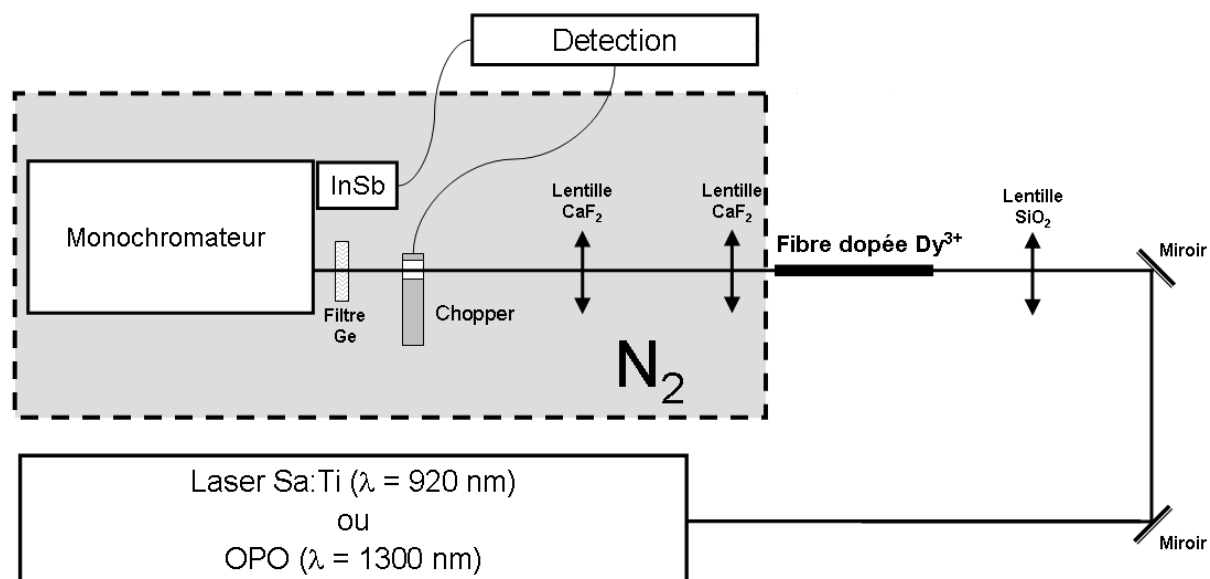


Figure 6.2.4 : Dispositif de mesure des spectres de fluorescence d'une fibre dopée  $\text{Dy}^{3+}$ . La partie grisée représente la partie du chemin optique maintenue sous atmosphère contrôlée.

Dans le cas du verre de sélénure  $2\text{S2G-Se:Dy}^{3+}$ , nous ne sommes pas parvenu à détecter la fluorescence autour de  $4,3\text{ }\mu\text{m}$  en sortie d'une fibre monoindice de  $400\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre et de  $20\text{ cm}$  de long. Compte-tenu de la valeur du band-gap du verre  $2\text{S2G-Se}$  ( $\sim 860\text{ nm}$ ), nous n'avons pas pu injecter de faisceau à  $920\text{ nm}$  sans dégrader la fibre. Nous avons alors utilisé la source de pompe à  $1300\text{ nm}$  mais, les pertes optiques de cette fibre issue d'un verre non purifié ( $\sim 10\text{ dB/m}$  entre  $4$  et  $5\text{ }\mu\text{m}$ , cf. § 2.6.3.2 du chapitre 2) se sont avérées trop fortes pour réussir à observer le signal de fluorescence autour de  $4,3\text{ }\mu\text{m}$ . Pour voir le signal de fluorescence moyen infrarouge dans les fibres  $2\text{S2G-Se}$ , le verre utilisé pour l'étrirage des fibres devra donc être purifié pour atteindre des niveaux de pertes de l'ordre de  $1\text{ dB/m}$ .

En revanche, pour le verre  $2\text{S2G:Dy}^{3+}$ , nous avons pu enregistrer les signaux de fluorescence à  $4,3\text{ }\mu\text{m}$  en sortie de fibre avec les deux sources de pompe. Sur la Figure 6.2.5, ces signaux de fluorescence sont comparés aux spectres d'un échantillon massif enregistrés dans les mêmes conditions.

Entre  $4,2$  et  $4,4\text{ }\mu\text{m}$ , nous pouvons voir sur les trois spectres, les bandes d'absorption structurées du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Les différences d'intensité des bandes d'absorption entre les trois spectres signifie simplement que la distance entre l'échantillon (sortie de la fibre ou face de l'échantillon massif) et la lentille de collecte située dans la partie du chemin optique purgée à l'azote varie d'un enregistrement à l'autre.

D'autre part, entre  $4$  et  $4,2\text{ }\mu\text{m}$ , on constate une différence entre les spectres de fluorescences des fibres et celui de l'échantillon massif. Ce domaine de longueur d'onde coïncide avec la bande d'absorption de la liaison S-H située vers  $4\text{ }\mu\text{m}$ . En fait, le signal de fluorescence est atténué tout au long de son parcours dans la fibre. La

déformation de la bande d'émission de la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  est d'autant plus marquée que la longueur de fibre augmente. Ceci est la raison pour laquelle le spectre de fluorescence mesuré pour le pompage à 1300 nm ( $L_{fibre} = 30$  cm) diffère de celui obtenu avec un pompage à 920 nm ( $L_{fibre} = 20$  cm).

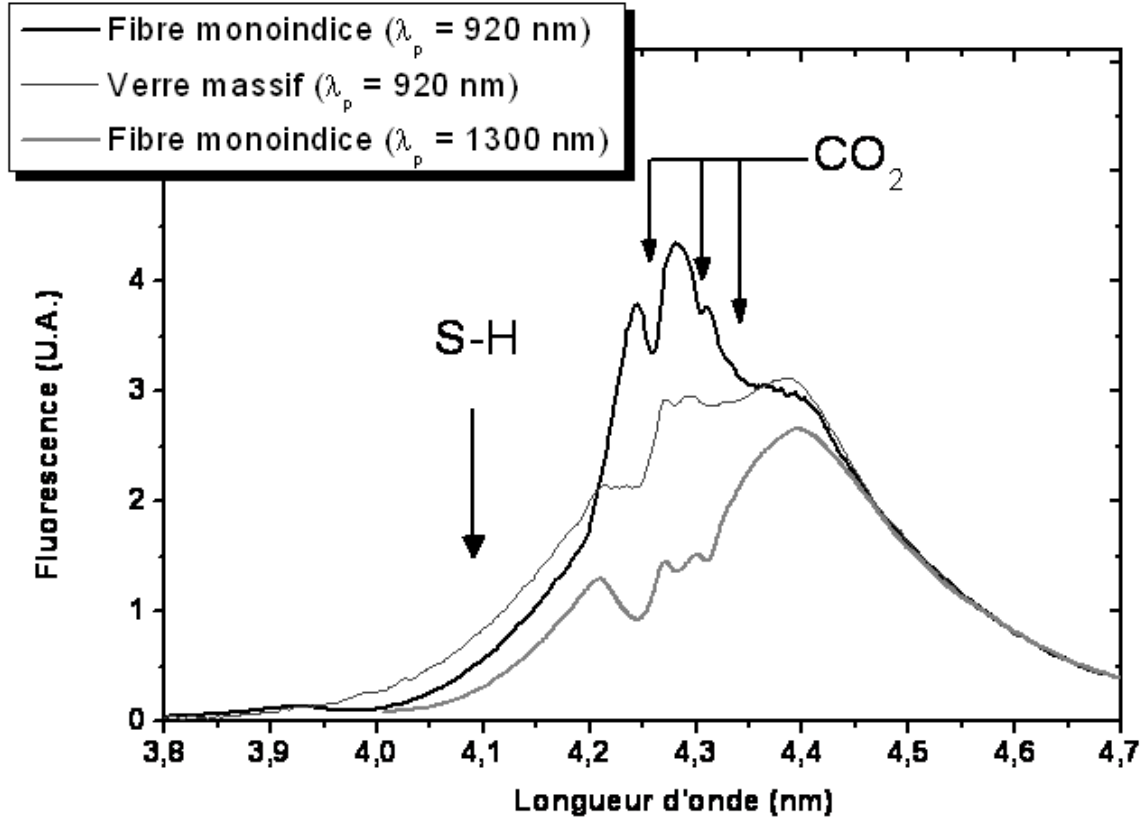


Figure 6.2.5 : Spectres de fluorescence à 4,3 µm de verres 2S2G dopés 1000 ppm  $Dy^{3+}$  : un verre massif ( $\lambda_{pompe} = 920$  nm) et deux fibres monoindices de 300 µm de diamètre (pour  $\lambda_{pompe} = 920$  nm,  $L_{fibre} = 20$  cm et pour  $\lambda_{pompe} = 1300$  nm,  $L_{fibre} = 30$  cm).

### 6.3 DYNAMIQUE DE FLUORESCENCE

Les déclins de fluorescence des niveaux d'énergie de l'ion  $Dy^{3+}$  dans les verres 2S2G et 2S2G-Se ont été enregistrés à l'aide du montage décrit au paragraphe 4.3.1 du chapitre 4. Afin de limiter les processus de réabsorption et de transferts d'énergie, les déclins de fluorescence ont été enregistrés sur un échantillon faiblement dopé au sulfure de dysprosium ( $[Dy^{3+}] = 500$  ppm). A l'exception du niveau  ${}^6H_{13/2}$ , les déclins de fluorescence ont tous été obtenus pour des excitations résonantes.

Les déclins de fluorescence des niveaux  ${}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6F_{7/2}$  et  ${}^6F_{5/2}$  et  ${}^6F_{3/2}$  dans les deux types de verres, ainsi que celui du niveau ( ${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$ ) pour le verre de sulfure, n'ont pas pu être détectés. Pour des écarts énergétiques entre ces niveaux successifs faibles ( $< 1200$   $cm^{-1}$ ), les énergies de phonon des verres 2S2G ( $\hbar\omega_{max} = 350$   $cm^{-1}$ ) et 2S2G-Se ( $\hbar\omega_{max} = 250$   $cm^{-1}$ ) pour entraîner une désexcitation non radiative de ces niveaux vers le niveau ( ${}^6F_{9/2} + {}^6H_{7/2}$ ) dans le verre 2S2G-Se et vers le niveau ( ${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ ) dans le verre 2S2G. Les déclins de

fluorescence des niveaux  ${}^6\text{H}_{11/2}$ ,  $({}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2})$  et  $({}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{7/2})$  (dans le verre 2S2G-Se) présentant une composante non exponentielle aux temps courts, nous avons déterminé les durées de vie de ces niveaux en nous plaçant à la valeur  $1/e = 0,367$  de l'intensité initiale (Figure 6.3.1 à Figure 6.3.3).

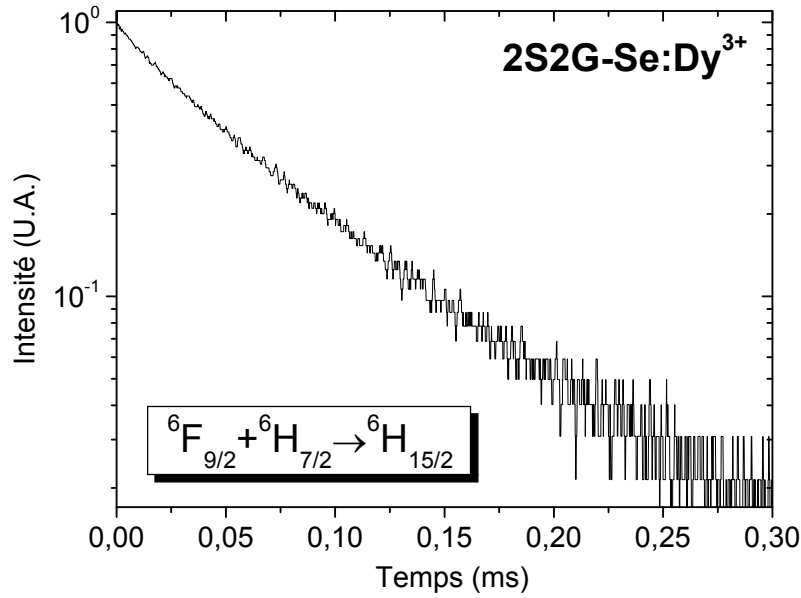


Figure 6.3.1 : Déclin de fluorescence à 1,1  $\mu\text{m}$  dans le verre 2S2G-Se dopé 500 ppm  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\tau_{\text{mes}} = 56 \mu\text{s}$ ).

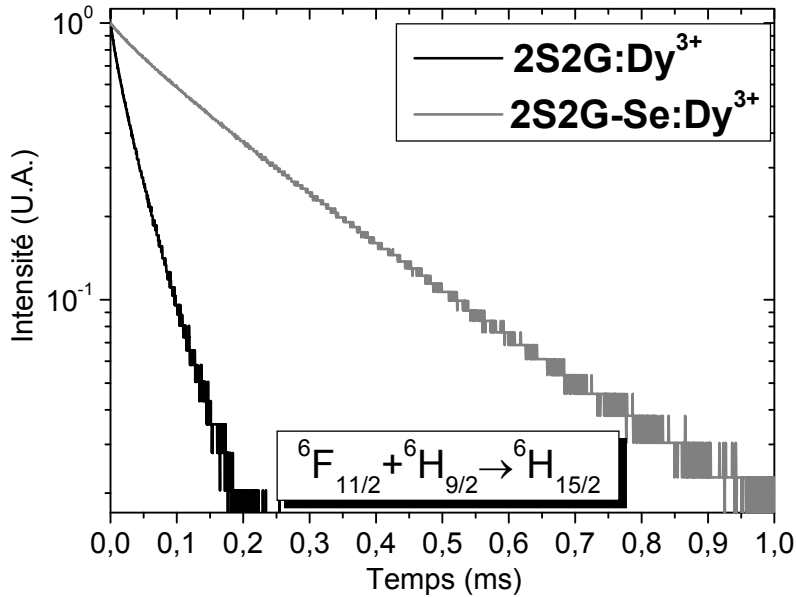


Figure 6.3.2 : Déclin de fluorescence à 1,3  $\mu\text{m}$  dans les verres 2S2G et 2S2G-Se dopé 500 ppm  $\text{Dy}^{3+}$   
( $\tau_{\text{mes}}(2\text{S2G}) = 35 \mu\text{s}$  et  $\tau_{\text{mes}}(2\text{S2G-Se}) = 208 \mu\text{s}$ ).

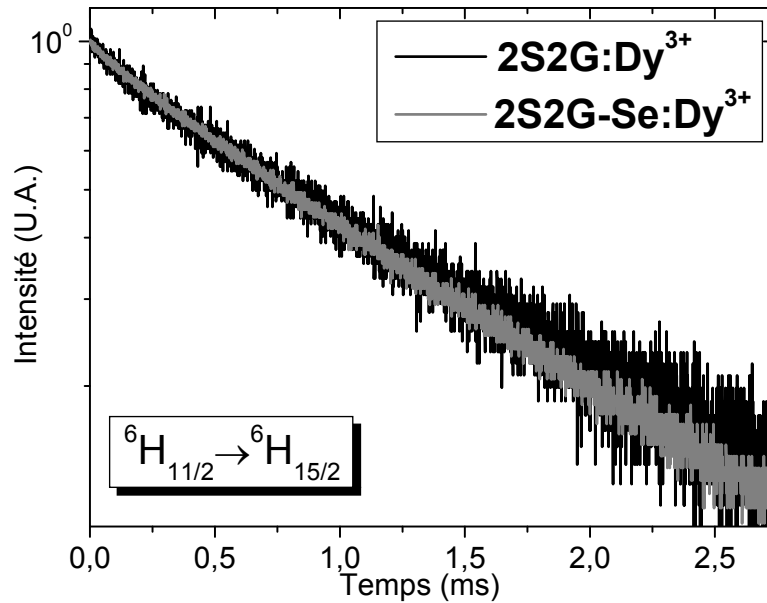


Figure 6.3.3 : Déclin de fluorescence à 1,7  $\mu m$  dans les verres 2S2G et 2S2G-Se dopé 500 ppm  $Dy^{3+}$   
( $\tau_{mes}(2S2G) = 1,25$  ms et  $\tau_{mes}(2S2G-Se) = 1,18$  ms).

Dans le cas du niveau  ${}^6H_{13/2}$ , le déclin de fluorescence à 3  $\mu m$  a été obtenu en utilisant une longueur d'onde d'excitation à 1,3  $\mu m$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow ({}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2})$ ). Sur la Figure 6.3.4, on observe donc un temps de montée qui traduit le peuplement du niveau  ${}^6H_{13/2}$  par les niveaux  ${}^6H_{13/2}$  et ( ${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ ). Pour déterminer la durée de vie de ce niveau dans les verres 2S2G: $Dy^{3+}$  et 2S2G-Se: $Dy^{3+}$ , nous avons ajusté les déclins expérimentaux à l'aide d'une fonction exponentielle de type :  $I(t) = A_1.exp(-t/\tau_1) - A_2.exp(-t/\tau_2)$ , où  $\tau_1$  représente le temps de vie du niveau  ${}^6H_{13/2}$ . Toutefois, notons que pour enregistrer les déclins de fluorescence présentés sur la Figure 6.3.4 sans saturer la chaîne de détection, nous avons dû couper la composante continue du signal. Il en résulte alors une légère déformation des déclins se traduisant par une sous-estimation de la durée de vie. Les signaux étant fortement bruités, nous pouvons considérer que l'erreur faite sur l'estimation de la durée de vie est comprise dans l'incertitude de mesure.

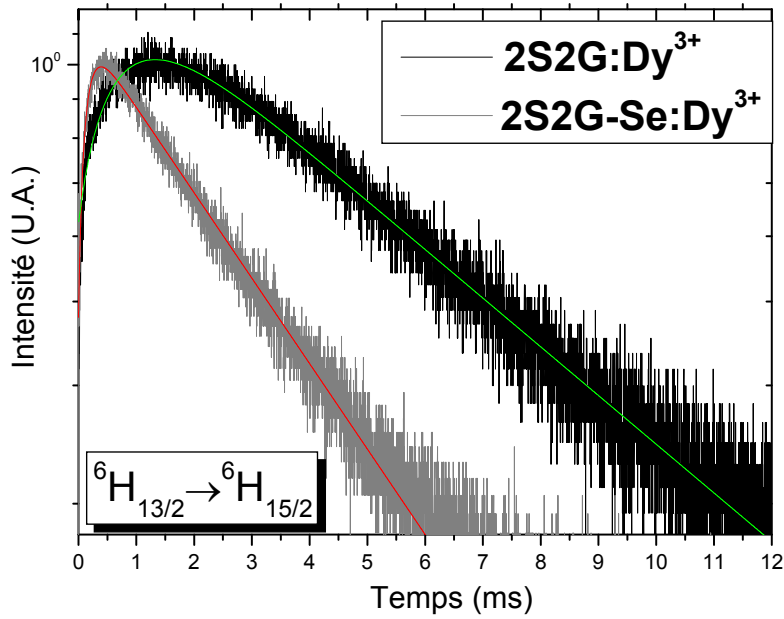


Figure 6.3.4 : Déclin de fluorescence à 3  $\mu\text{m}$  dans les verres 2S2G et 2S2G-Se dopé 500 ppm  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\tau_{\text{mes}}(2\text{S2G}) = 5,9 \text{ ms}$  et  $\tau_{\text{mes}}(2\text{S2G-Se}) = 3,4 \text{ ms}$ ).

Le Tableau 6.3.1 compare, les durées de vie mesurées  $\tau_{\text{mes}}$  des niveaux  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$ , ( ${}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$ ) et ( ${}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{7/2}$ ) dans les verres  $2\text{S2G:Dy}^{3+}$  et  $2\text{S2G-Se:Dy}^{3+}$ . Dans le cas du verre 2S2G, nous avons ajouté les durées de vie radiatives  $\tau_{\text{rad}}$  correspondantes calculées par la méthode de Judd-Ofelt.

Multiplet	2S2G:Dy <sup>3+</sup>		2S2G-Se:Dy <sup>3+</sup>
	$\tau_{\text{mes}}$ (ms)	$\tau_{\text{rad}}$ (ms)	$\tau_{\text{mes}}$ (ms)
${}^6\text{H}_{13/2}$	$5,9 \pm 0,1$	6,0	$3,4 \pm 0,1$
${}^6\text{H}_{11/2}$	$1,25 \pm 0,05$	2,3	$1,18 \pm 0,05$
${}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$	$0,03 \pm 0,01$	0,3	$0,20 \pm 0,01$
${}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{7/2}$	--		$0,05 \pm 0,01$

Tableau 6.3.1 : Comparaison des durées de vie mesurées  $\tau_{\text{mes}}$  et calculées  $\tau_{\text{rad}}$  de l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  dans les verres 2S2G et 2S2G-Se.

Pour le verre 2S2G, le rendement quantique  $\eta = \tau_{\text{mes}}/\tau_{\text{rad}}$  du niveau  ${}^6\text{H}_{11/2}$  est égale à 54 %. Comparativement aux verres de sulfures, l'énergie de phonons de la matrice dans les verres de sélénures est plus faible d'environ  $100 \text{ cm}^{-1}$ . L'efficacité quantique doit donc être plus élevée dans le verre 2S2G-Se:Dy<sup>3+</sup>.



	2S2G:Dy <sup>3+</sup> [ce travail]		Ge <sub>25</sub> Ga <sub>5</sub> S <sub>65</sub> :Dy <sup>3+</sup> [9]	
Multiplet	$\tau_{mes}$ (ms)	$\tau_{rad}$ (ms)	$\tau_{mes}$ (ms)	$\tau_{rad}$ (ms)
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	5,9 ± 0,1	6,0	3,92 ± 0,1	6,71
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	1,25 ± 0,05	2,3	1,09 ± 0,11	2,94
<sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub>	0,03 ± 0,01	0,3	0,034 ± 0,003	0,205

**Tableau 6.3.2 : Comparaison des durées de vie mesurées  $\tau_{mes}$  et calculées  $\tau_{rad}$  de l'ion  $Dy^{3+}$  dans les verres 2S2G et  $Ge_{25}Ga_5S_{65}$ . Le taux de dopage dans les deux échantillons est égal à 500 ppm en ions  $Dy^{3+}$ .**

Le Tableau 6.3.2 compare les valeurs des durées de vie mesurées et calculées dans ce travail pour le verre 2S2G avec celles reportées par Shin *et al.* pour le verre  $Ge_{25}Ga_5S_{65}$ . On constate que dans le cas du verre  $Ge_{25}Ga_5S_{65}$ , la différence entre les durées de vie mesurées et calculées pour les niveaux <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> et <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> est plus importante que pour le niveau thermalisé (<sup>6</sup>F<sub>11/2</sub> + <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>). Or, compte-tenu de l'écart énergétique entre les niveaux <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> et <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> et les niveaux <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> et <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> (3489 cm<sup>-1</sup> et 2358 cm<sup>-1</sup>, respectivement), ces derniers sont sensibles à la présence d'impuretés SH (~ 2400 cm<sup>-1</sup>) dans le verre. Pour le niveau (<sup>6</sup>F<sub>11/2</sub> + <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>), en revanche, la désexcitation non radiative va être gouvernée par le taux de relaxation multiphonon qui est le même dans les deux matrices considérées. L'efficacité de la méthode de purification employée pour les verres 2S2G ([SH] < 20 ppm) se traduit donc par une augmentation de l'efficacité quantique des niveaux <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> et <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>.

Connaissant la durée de vie du niveau émetteur, nous pouvons à présent calculer le facteur de mérite  $\sigma_{em} \cdot \tau_{mes}$  (cf. Chapitre 4, § 4.3.5.1) du verre 2S2G:Dy<sup>3+</sup> et le comparer aux autres matériaux dopés Dy<sup>3+</sup> dont les caractéristiques sont reportés dans le Tableau 6.3.3.

	2S2G (ce travail)	GaLaS [10]	CaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> [11]
$\tau_{mes}(\text{}^6\text{H}_{11/2})$	1,25 ms	1,30 ms	3,02 ms
$\eta(\text{}^6\text{H}_{11/2})$	59 %	51 %	73 %
$\sigma_{em}(\text{}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow \text{}^6\text{H}_{13/2})$	18,1 × 10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup>	11,7 × 10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup>	7,0 × 10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup>
$\tau_{mes} \cdot \sigma_{em}(\text{}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow \text{}^6\text{H}_{13/2})$	22,6 × 10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> .s	15,2 × 10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> .s	21,1 × 10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> .s

**Tableau 6.3.3 : Durées de vie effectives, efficacités quantique, sections efficaces d'émission et facteur de mérite de la transition <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> dans différentes matrices dopées Dy<sup>3+</sup>.**

Au maximum de la section efficace d'émission, le facteur  $\sigma_{em} \cdot \tau_{mes}$  de la transition <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> pour le système vitreux 2S2G:Dy<sup>3+</sup> vaut 22,6 × 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>.s. Cette valeur est supérieure à celle déterminée pour les verres GaLaS et est comparable à celle calculée pour la matrice CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> dans laquelle l'effet laser à 4,3 μm a pu être démontré. Le système vitreux 2S2G:Dy<sup>3+</sup> est donc un bon candidat pour la réalisation d'un laser émettant autour de 4,3 μm.

Toutefois, dans le Tableau 6.3.1, on constate que la durée de vie du niveau terminal de la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  est plus longue que celle du niveau émetteur. Pour un amplificateur ou un laser en régime continu, ceci peut aller jusqu'à empêcher l'inversion de population de s'établir entre les deux niveaux. Ce point semble être moins critique dans le verre 2S2G-Se que dans le verre 2S2G.

#### 6.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de l'ion  $Dy^{3+}$  dans les verres 2S2G ( $Ge_{20}Ga_5Sb_{10}S_{65}$ ) et 2S2G-Se ( $Ge_{25}Ga_5Sb_{10}Se_{60}$ ).

Dans un premier temps, à l'aide de la méthode d'analyse de Judd-Ofelt, nous avons déterminé les probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergie de l'ion  $Dy^{3+}$  en matrice 2S2G. Ainsi, à partir du spectre de fluorescence d'un échantillon massif, nous avons pu utiliser la méthode de Füchtbauer-Ladenburg pour remonter à la section efficace d'émission de la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  située entre 4 et 5  $\mu m$ . Dans le cas des fibres 2S2G, nous avons ensuite pu constater que la bande d'émission de l'ion  $Dy^{3+}$  autour de 4,3  $\mu m$  est plus sensible à l'absorption liée à la vibration des liaisons SH que la bande d'émission de l'ion  $Er^{3+}$  qui est légèrement plus éloignée en longueur d'onde. Enfin, en combinant les résultats de l'étude de la dynamique de fluorescence de l'ion  $Dy^{3+}$  à la mesure de section efficace d'émission de la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , nous avons pu constater que le système 2S2G: $Dy^{3+}$  présente une valeur du facteur de mérite  $\sigma_{em} \cdot \tau_{mes}$  comparable à celle obtenue pour le cristal  $CaGa_2S_4:Dy^{3+}$ . Or ce dernier fonctionne à 4,3  $\mu m$ .

Pour le verre 2S2G-Se dopé  $Dy^{3+}$ , l'analyse de Judd-Ofelt est encore en cours. Toutefois, par rapport aux verres de sulfures, l'indice de réfraction est plus élevé et les énergies de phonon sont plus faibles que dans le verre 2S2G-Se. On peut donc s'attendre à avoir une section efficace d'émission plus forte et une meilleure efficacité quantique pour la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  dans le système 2S2G-Se: $Dy^{3+}$  que dans la matrice 2S2G: $Dy^{3+}$ . D'ailleurs, dans une étude récente réalisée par Quimby *et al.* [12], l'effet laser entre 4 et 5  $\mu m$  dans une fibre GeAsGaSe dopée  $Dy^{3+}$  monomode a été modélisé. Pour 1 W de puissance de pompe à 1,7  $\mu m$  et des pertes de propagation s'élevant à 3 dB/m pour le signal, l'auteur montre qu'il est possible d'obtenir un laser en régime continu délivrant 15 mW à 4,6  $\mu m$  au bout de 3,5 m de fibre. Ce travail met également en avant la nécessité de vider le niveau terminal de la transition laser puisque sa durée de vie est plus longue que celle du niveau émetteur. Pour ceci, la solution envisagée par l'auteur consiste à faire laser le système simultanément à 3,35 et 4,6  $\mu m$ . Ceci permet alors au laser d'émettre jusqu'à 80 mW à 4,6  $\mu m$  au bout de 1,6 m de fibre. Toutefois ce travail montre que le niveau de pertes sur le signal est critique puisqu'un niveau de pertes supérieur à 3 dB/m limitera l'efficacité du laser. Là encore, l'obtention de fibres optiques de haute pureté est un point clé pour l'obtention de l'effet laser dans ce domaine de longueurs d'onde.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, Spectral energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanide  $LaF_3$ , Argonne National Laboratory, Argonne, **1977**.
- [2] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, "Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I.  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , and  $Yb^{3+}$ ", *The Journal of Chemical Physics*, 42 (11), **1965**, p. 3797.
- [3] B. G. Wybourne, "Structure of  $f^n$  Configurations. II.  $f^5$  and  $f^9$  Configurations", *The Journal of Chemical Physics*, 36 (9), **1962**, p. 2301.
- [4] D. W. Hewak, B. N. Samson, J. A. M. Neto, R. I. Laming, D. N. Payne, "Emission at 1.3  $\mu m$  from dysprosium-doped Ga: La: S glass", *Electronics Letters*, 30 (12), **1994**, p. 968.
- [5] K. Wei, D. P. Machewirth, E. S. Wenzel, E. Snitzer, G. H. Sigel Jr, "Spectroscopy of  $Dy^{3+}$  in Ge-Ga-S glass and its suitability for 1.3- $\mu m$  fiber-optical amplifier applications", *Opt. Lett.*, 19, **1994**, p. 904.
- [6] S. Tanabe, "Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259 (1-3), **1999**, p. 1.
- [7] J. McDougall, D. B. Hollis, M. J. P. Payne, "Judd-Ofelt parameters of rare earth ions in ZBLALi, ZBLAN and ZBLAK fluoride glass", *Physics and Chemistry of Glasses*, 35 (6), **1994**, p. 258.
- [8] Y. Guimond, J. L. Adam, A. M. Jurduc, J. Mugnier, B. Jacquier, X. H. Zhang, " $Dy^{3+}$ -doped stabilized GeGaS glasses for 1.3  $\mu m$  optical fiber amplifiers", *Optical Materials*, 12 (4), **1999**, p. 467.
- [9] Y. B. Shin, J. Heo, "Mid-infrared emissions and multiphonon relaxation in  $Dy^{3+}$ -doped chalcogenide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253 (1-3), **1999**, p. 23.
- [10] T. Schweizer, D. W. Hewak, B. N. Samson, D. N. Payne, "Spectroscopic data of the 1.8-, 2.9-, and 4.3- $\mu m$  transitions in dysprosium-doped gallium lanthanum sulfide glass", *Optics Letters*, 21 (19), **1996**, p. 1594.
- [11] M. C. Nostrand, R. H. Page, S. A. Payne, W. F. Krupke, P. G. Schunemann, "Room-temperature laser action at 4.3 - 4.4  $\mu m$  in  $CaGa_2S_4:Dy^{3+}$ ", *Opt. Lett.*, 24 (17), **1999**, p. 1215.
- [12] R. S. Quimby, L. B. Shaw, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, "Modeling of cascade lasing in  $Dy$ :Chalcogenide glass fiber laser with efficient output at 4.5  $\mu m$  ", *IEEE Photonics Technology Letters*, 20 (2), **2008**, p. 123.

# Conclusion générale



Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés optiques des verres de chalcogénures dopés terres rares en vue de l'élaboration de lasers à fibre opérationnels en bande II.

Pour la fabrication des fibres dopées terres rares, nous avons sélectionné des verres de sulfures et de sélénures issus des systèmes GeGaSbS et GeGaSbSe. En plus de leur transmission optique étendue (du visible au moyen infrarouge), ces verres offrent la possibilité d'y incorporer des ions terres rares. En ce qui concerne le dopage, notre choix s'est porté sur les ions erbium et dysprosium. En effet, les faibles énergies de phonon des verres de chalcogénures combinées aux émissions entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Dy}^{3+}$ , font des systèmes GeGaSbS: $\text{Er}^{3+}$ , GeGaSbS: $\text{Dy}^{3+}$  et GeGaSbSe: $\text{Dy}^{3+}$  des candidats sérieux pour la réalisation de milieux à gain opérationnels dans le moyen infrarouge.

Pour l'amplification dans le moyen infrarouge, l'obtention de fibre présentant de faibles pertes optiques est un paramètre clé. C'est pourquoi une part importante de ce travail a porté sur l'identification de l'origine des pertes dans les fibres (monoindices et à saut d'indice) et sur l'optimisation des protocoles de fabrication de ces fibres. Ainsi, nous sommes parvenus à obtenir des fibres monoindices dans les systèmes GeGaSbS et GeGaSbSe présentant des pertes optiques limitées dans le moyen infrarouge. A 4,5  $\mu\text{m}$ , le minimum d'atténuation se situe autour de 2 dB/m pour les fibres dopées  $\text{Er}^{3+}$  et aux environs de 5 dB/m pour les fibres dopées  $\text{Dy}^{3+}$ . D'autre part, les verres de sulfures dopés  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Dy}^{3+}$  ont également permis la réalisation de fibres à saut d'indice pour lesquelles les pertes optiques restent élevées (de l'ordre de 10 dB/m entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ ). Ces résultats ont permis de mettre en évidence la limitation du procédé de mise en forme des fibres à saut d'indice par étirage de préformes de type "barreau-tube". Au cours de cette étude, nous avons montré que le dopant est une source d'impuretés contribuant à la forte atténuation dans les fibres. Afin de minimiser la quantité d'impuretés (carbone, silice...) qu'ils sont susceptibles d'introduire dans le verre, un important travail de purification doit être mené sur les sulfures de terres rares.

L'étude spectroscopique du verre GeGaSbS dopé  $\text{Er}^{3+}$  nous a permis de mettre en évidence l'influence de la présence d'impuretés (groupements SH ou CS) dans la matrice vitreuse sur les propriétés optiques de l'ion de terre rare. Nous avons vu également que la transition laser centrée sur 4,6  $\mu\text{m}$  ( $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) se caractérisait par une probabilité d'émission faible et un rapport de branchement de l'ordre du pourcent. Cependant, la valeur du facteur de mérite  $\sigma_{em} \cdot \tau_{mes}$  reflétant le potentiel laser de cette transition dans le verre GeGaSbS dopé  $\text{Er}^{3+}$  est comparable à celle obtenue pour le cristal  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$  qui fonctionne à 4,6  $\mu\text{m}$ . Avec une source de pompe à 800 nm, nous sommes parvenus à détecter la fluorescence générée le long de fibres de sulfures dopées  $\text{Er}^{3+}$ . Nous avons alors entrepris de caractériser l'amplification optique à 4,6  $\mu\text{m}$  dans les fibres monoindices de verres GeGaSbS: $\text{Er}^{3+}$ .

Dans cet objectif, nous avons développé un modèle permettant de prévoir les performances d'amplification à 4,6  $\mu\text{m}$  d'une fibre de verre GeGaSbS: $\text{Er}^{3+}$  monoindice en régime stationnaire. Ainsi, nous avons pu voir qu'avec les contraintes expérimentales actuelles, le gain net attendu dans une fibre GeGaSbS: $\text{Er}^{3+}$  reste faible et ne dépasse pas 3 dB/m. Au vu de ces résultats, l'obtention d'un effet laser dans

une fibre GeGaSbS dopées  $\text{Er}^{3+}$  et pompée par diode à 800 nm semble peu probable. De plus, nous avons tenté de mettre en évidence expérimentalement un effet d'amplification à 4,6  $\mu\text{m}$  dans une fibre GeGaSbS: $\text{Er}^{3+}$  pompée à 800 nm. A la faible valeur de gain net prédite par le modèle théorique s'est ajoutés des difficultés expérimentales qui ne nous ont pas permis d'aboutir à un résultat concluant. De cette étude, il est ressorti que pour augmenter la valeur du gain net en sortie de fibre, un schéma de pompage plus efficace doit être utilisé. Dans l'avenir, un double pompage à 1,5 et 1,7  $\mu\text{m}$  mettant à profit la durée vie importante du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  et les pertes de propagation plus faibles dans ce domaine de longueurs d'onde est une voie à explorer.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  dans les matrices GeGaSbS et GeGaSbSe. Cette étude spectroscopique préliminaire a révélé que cet ion terre rare pouvait s'avérer plus adapté pour l'amplification moyen infrarouge dans les fibres 2S2G. En effet, les pertes de propagation aux longueurs d'onde de pompe passent de 60 dB/m pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{pompe}} = 800 \text{ nm}$ ) à 10 dB/m pour l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{pompe}} = 1,3 \text{ ou } 1,7 \mu\text{m}$ ). De plus, nous avons montré que dans le système GeGaSbS: $\text{Dy}^{3+}$ , le facteur de mérite  $\sigma_{em} \cdot \tau_{mes}$  de la transition  $^6\text{H}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  était comparable à celui obtenu pour le cristal  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Dy}^{3+}$  qui lase à 4,3  $\mu\text{m}$ . Nous avons également réussi à observer de la luminescence dans le moyen infrarouge en propagation dans les fibres GeGaSbS dopées  $\text{Dy}^{3+}$ . Dans le cas du système GeGaSbSe: $\text{Dy}^{3+}$ , les premières analyses des résultats expérimentaux montrent que les paramètres spectroscopiques de la transition à 4,3  $\mu\text{m}$  semblent encore plus favorables à l'obtention d'un effet laser. Toutefois, là encore, la condition *sine qua non* reste la diminution des pertes optiques dans les fibres dopées du système GeGaSbSe qui constituera l'un des challenges des travaux à réaliser sur ce sujet de recherche.

## Résumé

La bande II est la région spectrale du moyen infrarouge correspondant à la fenêtre de transmission atmosphérique s'étendant de 3 à 5  $\mu\text{m}$ . Ce domaine spectral présente de nombreux champs d'applications dans le domaine militaire (radars laser, contre-mesures) ainsi que pour l'analyse de gaz (contrôle de la pollution atmosphérique).

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique « élaboration de sources lumineuses pour le moyen infrarouge ». Il présente une approche originale puisqu'il allie élaboration des matériaux, caractérisation spectroscopique et modélisation du milieu amplificateur laser. Cette étude, à l'interface entre la chimie des matériaux vitreux et l'optique, s'intéresse à la faisabilité de sources laser fibrées en verres de chalcogénures dopés terres rares pour l'émission entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ .

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel amplificateur des fibres de verre  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  dopées erbium ou dysprosium entre 4 et 5  $\mu\text{m}$ . Pour ceci, une étude spectroscopique a été effectuée sur le matériau massif. Puis, des fibres optiques à saut d'indice et monoindices ont été réalisées et caractérisées optiquement. Enfin, les paramètres obtenus ont été utilisés pour construire un modèle et simuler le fonctionnement d'un amplificateur laser à fibre  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  dopé  $\text{Er}^{3+}$  pompé par diode à 807 nm et opérant à 4,6  $\mu\text{m}$ .

## Abstract

Among infrared atmospheric transmission windows, band II covers the range 3 to 5  $\mu\text{m}$ . This spectral region contains the strongest fingerprint absorption bands of a number of molecules. Thus, mid-infrared lasers are of interest for a variety of applications including laser surgery, environmental and remote sensing. In addition, the band II enables the development of infrared counter-measures for military defense.

This work is part of the “mid-infrared light sources development” topic. During this study, we investigated the rare earth doped chalcogenide glass potential as a mid infrared fiber laser emitting light between 3 and 5  $\mu\text{m}$ . This thesis work combines material engineering with amplifier modeling.

We focused our attention on the  $\text{Er}^{3+}$  or  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  and  $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$  glass matrices. With both glass compositions, we managed to obtain single-core fibers with respective optical losses around 4.5  $\mu\text{m}$ , of 2dB/m for Er-doping and 5 dB/m for Dy-doping. By combining the  $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  clad glass with the Er-doped  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  core glass, step index fibers were made with mid-infrared optical losses of 10 dB/m.

A spectroscopic study of these doped materials was carried out. Obtained parameters were then used to build a numerical model to simulate the Er-doped  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  fiber amplifier behavior at 4.6  $\mu\text{m}$  when diode pumped at 807 nm.